

Untersuchungen
zur Darstellung von Nitriliumsalzen
sowie über das Reaktionsverhalten
einiger Heterokumulene
und ihrer Derivate

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Reiner Bottler
aus Darmstadt

Marburg/Lahn 1968

Untersuchungen
zur Darstellung von Nitriliumsalzen
sowie über das Reaktionsverhalten
einiger Heterokumulene
und ihrer Derivate

INAUGURAL-DISSERTATION
zur
Erlangung der Doktorwürde
der
Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn

Vorgelegt von
Reiner Bottler
aus Darmstadt

Marburg/Lahn 1968



Von der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Philipps-Universität Marburg/Lahn als

Dissertation angenommen am: 24.5.1968

Tag der mündlichen Prüfung: 6.7.1968

Berichterstatter: Professor Dr. R. Neidlein

Mitberichterstatter: Professor Dr.Dr.h.c. H. Böhme

Theoretischer Teil

	Seite
<u>1. Einleitung</u>	11
<u>2. Hauptteil</u>	
2.1. Darstellung von N-Alkoxy-carbonyl-imidchloriden	16
2.2. Darstellung von Nitriliumsalzen aus N-Alkoxy-carbonyl-imidchloriden	24
2.3. Darstellung von Nitriliumsalzen aus N-Acyl-isocyanid-dichloriden	32
2.4. Darstellung eines Nitriliumsalzes aus N-(C-Chlor-S-chlor-mercapto-methylen)-benzamid	36
2.5. Umsetzung von N-Sulfonylisocyanid-dihalogeniden mit Antimonpentachlorid	37
2.6. Darstellung von C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamiden	43
2.7. Darstellung von Sulfoniumsalzen aus C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamiden und ihr Abbau	49
2.8. Reaktionen von Acyl-und Sulfonyl-isocyanaten mit Schiff'schen Basen	55
2.9. Versuche zur Darstellung verschiedener Heterocyclen aus Acylisocyanatderivaten und entsprechenden Reaktanten	74
2.10. Darstellung von Terephthaloyldiisocyanat und Untersuchung seines Reaktionsverhaltens	82
3. Zusammenfassung	88

Praktischer Teil

	Seite
Allgemeine Bemerkungen	93
N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-phenyl-methylenamid (14a)	95
N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-m-methoxyphenyl-methylenamid (14b)	95
N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-o-methoxyphenyl-methylenamid (14c)	96
N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-p-chlorphenyl-methylenamid (14d)	97
N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-p-methylphenyl-methylenamid (14a)	97
N-Äthoxycarbonyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (36a)	98
N-Äthoxycarbonyl-p-chlor-benzonitrilium-hexachloroantimonat (36b)	100
N-Äthoxycarbonyl-p-methyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (36c)	101
N-Benzoyl-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonat (5a)	101
N-p-Toloyl-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonat (5b)	102
N-m-Methoxybenzoyl-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonat (5c)	103
N-Benzoyl-C-chlormercapto-nitrilium-hexachloroantimonat (46)	104
Verbindung aus N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und Antimonpentachlorid (47)	105

	Seite
Verbindung aus Methylrhodanid und Antimon-	
pentachlorid (48)	106
C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamid (51a)	107
C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-p-toloylamid (51b)	108
N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzamid (52)	109
C-Äthylmercapto-C-anilino-methylen-benzamid (55a)	110
C-Äthylmercapto-C-anilino-methylen-p-toloylamid (55b)	111
Verbindung aus C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-	
benzamid und Antimonpentachlorid (60)	111
C-Chlor-N-benzoyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonylmethyl-	
sulfonium-hexachloroantimonat (61a)	112
C-Chlor-N-benzoyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonyl-	
sulfonium-hexachloroantimonat (61b)	114
C-Chlor-N-toloyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonylmethyl-	
sulfonium-hexachloroantimonat (61c)	115
C-Chlor-N-toloyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonyl-	
sulfonium-hexachloroantimonat (61d)	116
2,6-Diphenyl-3-äthyl-2,3-dihydro-oxadiazinon-(4) (75a)	116
2-Phenyl-3-äthyl-6-p-tolyl-2,3-dihydro-	
oxadiazinon-(4) (75b)	117
2-Phenyl-3-äthyl-6-p-chlorphenyl-2,3-dihydro-	
oxadiazinon-(4) (75c)	118
1,3-Diäthyl-2,4-diphenyl-5-benzolsulfonyl-	
hexahydro-triazinon-(6) (77a)	119
1,3-Diäthyl-2,4-diphenyl-5-p-tolylsulfonyl-	
hexahydro-triazinon-(6) (77b)	120

	Seite
1,3-Diäthyl-2,4-diphenyl-5-p-chlorbenzolsulfonyl- hexahydro-triazinon-(6) (77c)	120
1,5-Dibenzyl-triazolo-2,6-dibenzolsulfonyl- triazolon-(3,7) (83a)	121
1,5-Dibenzyl-triazolo-2,6-di-p-tolylsulfonyl- triazolon-(3,7) (83b)	122
1,5-Dibenzyl-triazolo-2,6-di-p-chlorbenzolsulfonyl- triazolon-(3,7) (83c)	123
1,1,5,5-Tetramethyl-triazolo-2,6-dibenzol- sulfonyl-triazolon-(3,7) (84a)	124
1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-di-p-tolyl- sulfonyl-triazolon-(3,7) (84b)	125
1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-di-p-chlor- benzolsulfonyl-triazolon-(3,7) (84c)	125
1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-dibenzoyl- triazolon-(3,7) (87a)	126
1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-di-p-toloyl- triazolon-(3,7) (87b)	127
1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-di-p-chlor- benzoyl-triazolon-(3,7) (87c)	128
2-Phenyl-benzimidazol (90)	128
N,N'-o-Phenylene-harnstoff (91)	129
N-p-Tolylsulfonyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoff (97)	130
3-Benzolsulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinon-(2) (98a)	131
3-Tolylsulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinon-(2) (98b)	132

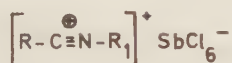
	Seite
3-p-Chlorbenzolsulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinon-(2) (98c)	133
N-Benzoyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoff (100a)	133
N-Toloyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoff (100b)	134
N-p-Chlorbenzoyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen- harnstoff (100c)	135
Terephthaloyl-diisocyanat (102)	135
Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-methylester) (103a)	136
Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-äthylester) (103b)	137
Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-n-propylester) (103c)	137
Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-2-methoxy- äthylester) (103d)	138
Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-phenylester) (103e)	138
Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-thiophenylester) (104)	139
Terephthalsäure-bis-(2,2-diäthoxy-äthylureid) (105)	140
Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-phenylhydrazid) (106)	140
Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-azid) (107)	141
1,4-Bis(4-oxo- Δ^2 -oxazolinyl-(2))-benzol (108)	142



Digitized by the Internet Archive
in 2026

Theoretischer Teil

Nitriliumsalze (1), die Meerwein und Mitarbeiter¹⁾ erstmalig beschrieben haben, lassen sich aus Nitrilen, Alkyl- bzw. Aryl- oder Acylhalogeniden sowie elektrophilen Metallchloriden herstellen. Sie haben die allgemeine Formel



(1)

wobei R und R₁ sehr verschiedene Reste sein können. Im Falle der Halogenalkane hatte sich stets ein Mol Nitril mit einem Mol Alkylhalogenid zu (1) umgesetzt, während bei der Reaktion der Säurechloride mit Nitrilen und elektrophilen Metallchloriden zumeist aus 2 Molen Nitril und 1 Mol Acylchlorid Verbindungen des Typs (2) entstanden. Bei allen Umsetzungen bildeten sich Salze mit besonders grosser Mesomeriestabilisierung, so daß die Substanzen relativ beständig waren.



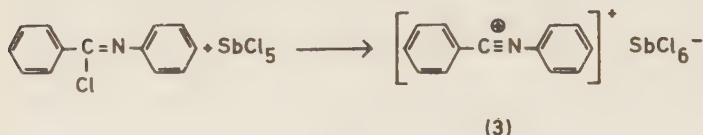
(2)

Klages und Grill²⁾ berichteten etwa zur gleichen Zeit ebenfalls über Nitriliumsalze, z.B. über das N-Phenyl-

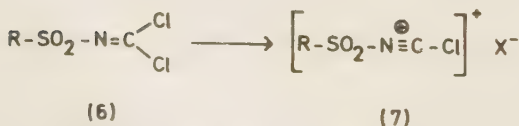
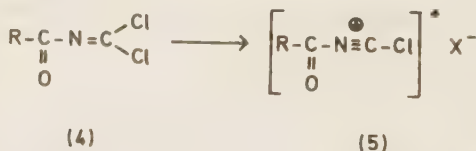
1) H. Meerwein, P. Laasch, R. Mersch und J. Spille, Chem. Ber. 89, 209 (1956)

2) F. Klages und W. Grill, Liebigs Ann. Chem. 594, 28 (1955)

benzonitrilium-hexachloroantimonat (3) und ähnliche Derivate, die die Autoren durch Einwirkung elektrophiler Metallhalogenide auf Imidchloride in geeigneten Lösungsmitteln gewinnen konnten.

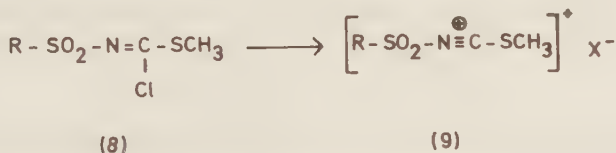


Meine Aufgabe bestand zunächst darin, die von Douglass und Johnson³⁾, Neidlein und Haussmann⁴⁾ sowie anderen Autoren^{5,6)} beschriebenen N-Dichlormethylen-carbonsäureamide (4) und N-Dichlormethylen-sulfonamide (6)^{7,8)} mit elektrophilen Metallchloriden in bisher nicht beschriebene Nitriliumsalze (5) bzw. (7) überzuführen.

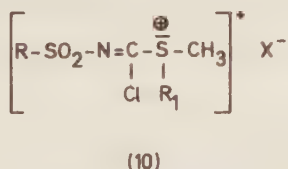


-
- 3) J.B.Douglass u.T.B.Johnson, J.Amer.chem.Soc. 60 1486 (1938)
 4) R.Neidlein u. W.Haussmann, Chem. Ber. 99, 239 (1966)
 5) Z.M.Ivanova, G.I.Dercach u. N.A.Kirsanova, J.allg.Chem. (russ.) 34, 3516 (1964)
 6) Farbenfabriken Bayer AG (Erf. B.Anders u. E.Kühle, D.A.S. 117822 vom 24.9.1964)
 7) R.Neidlein u.W.Haussmann, Tetrahedron Letters (London) 22, 1753 (1965)
 8) B.Anders u.E.Kühle, Angew.Chem. 77, 430 (1965); Angew.Chem. internat. Edit. 4, 430 (1965)

Des weiteren sollten aus den von Neidlein und Mitarbeitern⁹⁾ beschriebenen C-Chlor-alkylmercapto-methylen-sulfonamiden (8) in analoger Weise die bisher unbekannten N-Sulfonyl-alkylmercapto-nitriliumsalze (9) zugänglich sein.



In diesem Zusammenhang erschien es ausserdem naheliegend zu prüfen, ob sich aus (8) sowie verwandten Verbindungen mit Alkyl- bzw. Acylhalogeniden und elektrophilen Metallchloriden bisher unbekannte Sulfoniumsalze der Struktur (10)



synthetisieren liessen.

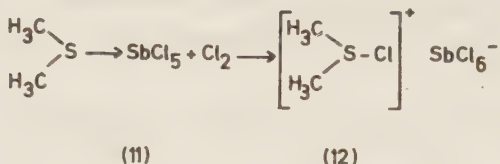
Einfache Halogendisalkylsulfoniumsalze wurden von Böhme und Boll¹⁰⁾ sowie von Meerwein und Mitarbeitern¹¹⁾ erstmalig dargestellt und ihre Eigenschaften beschrieben. Meerwein erhielt z.B. das Chlordimethylsulfonium-hexachloroantimonat (12) durch Einwirkung von Chlor auf das

9) R.Neidlein, W.Haussmann u. E.Heukelbach, Chem.Ber. 99 1252 (1966)

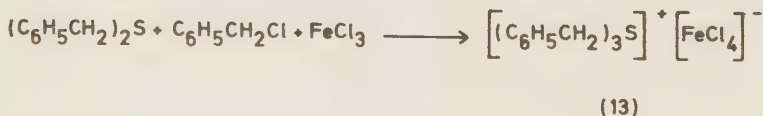
10) H.Böhme u.E.Boll, Z.anorg.allg.Chem. 290, 17 (1957)

11) H.Meerwein, K-F.Zenner u.R.Gipp, Liebigs Ann.Chem. 688, 67 (1965)

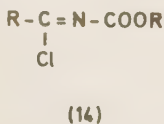
Dimethylsulfid-Antimonpentachlorid-Addukt (11) in Methylenchloridlösung,



während Hofmann und Ott¹²⁾ Dibenzylsulfid und Benzylchlorid in Gegenwart einer ätherischen Eisen-III-chloridlösung zu einem Sulfoniumsalz der Struktur (13) umsetzen konnten.

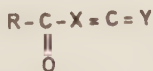


Im Zusammenhang mit diesen Untersuchungen über neuartige Nitrilium- sowie Sulfoniumsalze waren auch die Eigenschaften von N-Alkoxy-carbonyl-nitriliumsalzen und ihre bisher unbekannten Vorstufen, die N-Alkoxy-carbonyl-imid-chloride (14) von Interesse.

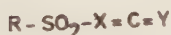


12) K.A.Hofmann u. K.Ott, Ber.dtsch.chem.Ges.40, 4930 (1907)

Die als Ausgangsprodukte verwendeten N-Acylurethane lassen sich leicht aus Acylisocyanaten und Alkoholen gewinnen. Die Acyl- und Sulfonylisocyanate sowie andere Acylheterokumulene (15,16) sind verwandte Verbindungen der vorstehend erwähnten Dichlormethylen-carbonsäureamide bzw. -sulfonamide:

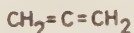


(15)



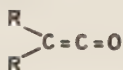
(16)

Die Heterokumulene leiten sich von den Kumulenen ab; der einfachste Vertreter dieser Gruppe ist das Allen (17).



(17)

Denkt man sich die beiden äusseren Kohlenstoffatome im Allen durch andere Elemente, wie Sauerstoff, Schwefel oder Stickstoff ersetzt, so liegen Heterokumulene vor. Zu ihren Vertretern gehören Ketene (18), Isocyanate (19) bzw. Diisocyanate (20), Isothiocyanate oder Senföle (21) und Carbodiimide (22).



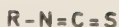
(18)



(19)



(20)



(21)

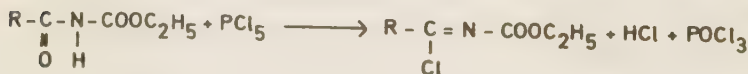


(22)

Die Reihe liesse sich noch weiter fortsetzen, wenn man ausserdem noch Thionyl-imine etc. berücksichtigen würde.

2.1. Darstellung von N-Alkoxy-carbonyl-imidchloriden.

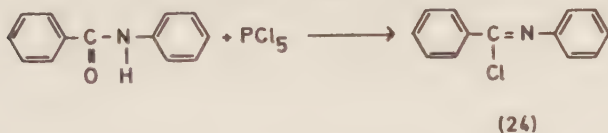
Eine allgemein anwendbare Methode zur Darstellung von N-Alkoxy-carbonyl-imidchloriden (14) bildet die Umsetzung der entsprechenden am Stickstoff substituierten Carbonsäureamide mit äquimolaren Mengen Phosphorpentachlorid.



(23)

(14)

Ley¹³⁾ erhielt auf diese Weise aus Benzanilid mit PCl_5 bei gelindem Erwärmen Benzanilid-imidchlorid (24),



während das gleiche Produkt auch von v. Braun und Pinkernelle¹⁴⁾ synthetisiert wurde, indem sie Thionylchlorid auf Benzanilid einwirken liessen.

Die als Ausgangsprodukte von (14) erforderlichen N-Acyl-carbaminsäureester (23) sind entweder leicht aus Acyl-isocyanaten (25) und Alkoholen bzw. Phenolen¹⁵⁾ oder durch Acylierung von Carbaminsäureestern¹⁵⁾ zugänglich. Bei der Umsetzung von N-Acyl-carbaminsäureestern (23) mit äquimolaren Mengen PCl_5 in wasserfreiem Toluol unter Rühren und Kühlen bei 0°C entstanden unter Entwicklung von Chlorwasserstoff die entsprechenden Imidchloride (14)^{16,17)}. Führt man dieselbe Umsetzung bei höherer Temperatur, nämlich $80-100^\circ$, aus, so waren neben N-Alkoxy-carbonyl-imidchloriden (14) die entsprechenden N-Acyl-isocyanate (25) isoliert worden. Der Nachweis erfolgte nach destillativer Trennung der beiden Verbindungen auf IR-spektrophotometrischem

13) H. Ley, Ber. dtsch. chem. Ges. 34, 2624 (1901) nach O. Wallach u. M. Hoffmann, Liebigs Ann. Chem. 184, 80 (1877)

14) J. v. Braun u. W. Pinkernelle, Ber. dtsch. chem. Ges. 67, 1219 (1934)

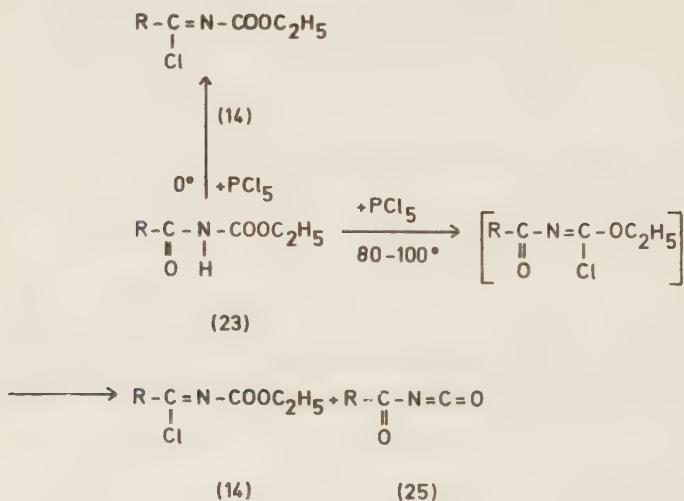
15) D. Ben-Ishar u. E. Katchalski J. Org. Chem. 16, 1025 (1951)

16) R. Neidlein u. R. Bottler, Tetrahedron Letters (London) 10, 1069 (1966)

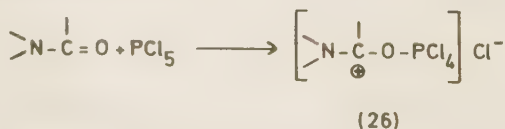
17) R. Neidlein, R. Bottler u. W. Haussmann, Arch. Pharmaz. 300, 579 (1967)

Wegs.

Die Gesamtreaktion verläuft danach folgendermassen:

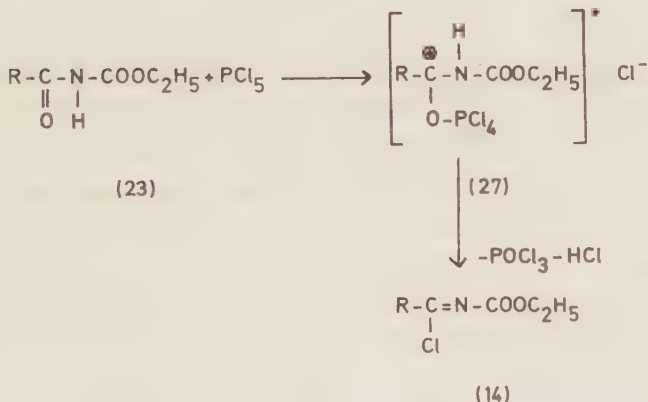


Als Reaktionsweg für die Bildung der N-Alkoxycarbonylimidchloride (14) ist nachfolgender zu diskutieren: Wenn PCl_5 auf Carbonylgruppen, z.B. in Carbonsäureamiden, einwirkt, so entsteht nach Untersuchungen von Zollinger und Mitarbeitern¹⁸⁾, sowie Eilingsfeld¹⁹⁾ primär ein Additionsprodukt der Struktur (26):



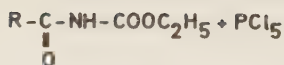
18) H.H. Bosshard u. Hch. Zollinger, *Helv. chim. Acta* 42, 1659 (1959)
 19) H. Eilingsfeld, M. Seefelder u. H. Weidinger, *Angew. Chem.* 72, 836 (1960)

Es ist anzunehmen, daß aus PCl_5 und N-Acyl-carbaminsäureestern das Zwischenprodukt (27) entsteht, aus dem unter Eliminierung von 1 Mol HCl sowie POCl_3 das Imidchlorid (14) als relativ stabile Verbindung hervorgeht.

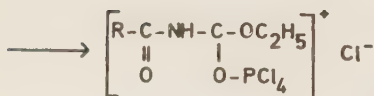


Die Bildung der N-Acyl-isocyanate bei der Darstellung der N-Alkoxycarbonyl-imidchloride erscheint dann verständlich, wenn man annimmt, daß aus (23) bei höherer Temperatur im Reaktionsgemisch C-Chlor-C-äthoxy-methylen-carbonsäureamide (30) entstehen, die nicht beständig sind und unter Abspaltung von Äthylchlorid in die N-Acyl-isocyanate (25) übergehen.

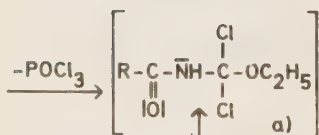
Danach verläuft diese Nebenreaktion möglicherweise auf folgendem Wege:



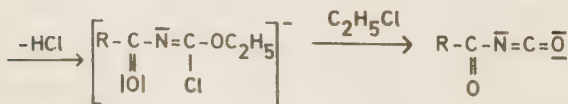
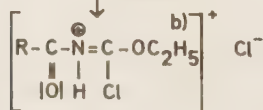
(23)



(28)



(29)



(30)

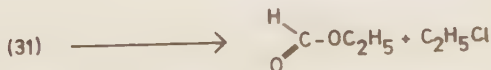
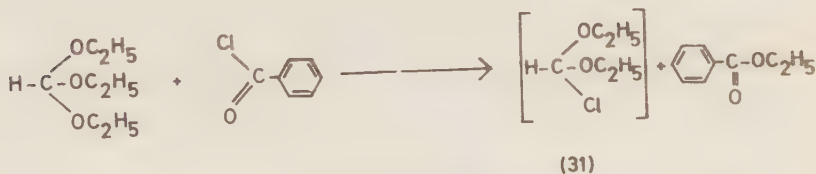
(25)

Zollinger und Mitarbeiter¹⁸⁾, sowie Z.Arnold²⁰⁾ geben für Amidchloride anstelle der unpolaren Schreibweise (29a) die

20) Z.Arnold, Chem. Listy 52, 2013 (1958) bzw. Collect. czechoslov.chem.Comm. 24, 4048 (1959)

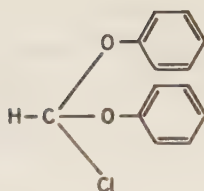
Ionenformeln (29b) an, da die Autoren die im IR-Spektrum bei 6μ auftretende Bande der C=N-Bindung zuordnen. Ausserdem wurde von Klages und Grill²⁾ die polare Struktur unsubstituierter Amidchloride durch Leitfähigkeitsmessungen begründet.

C-Chlor-C-äthoxy-methylen-carbonsäureamide (30) dürften nicht stabil sein, denn Untersuchungen von Böhme und Neidlein²¹⁾ zeigten, daß die Spaltungsreaktionen aliphatischer Orthoameisensäureester mit Acylchloriden im allgemeinen nicht zu den Formylchlorid-diäthylacetalen (31) führten, sondern unter Abspaltung von Alkylhalogenid zu Carbonsäureestern.



Als einzige Ausnahme war Formylchlorid-diphenylacetal (32) zu betrachten; dieses konnte aus Orthoameisensäuretriphenylester und Benzoylchlorid durch Spaltung erhalten werden

21) H. Böhme u. R. Neidlein, Chem. Ber. 95, 1859 (1962)

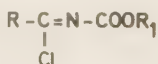


(32)

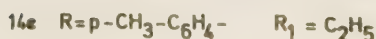
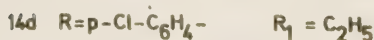
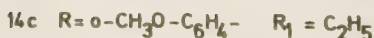
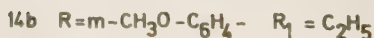
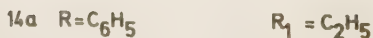
und hielt sich längere Zeit unverändert. Die Verbindung war bereits von Scheibler und Depner²²⁾ auf anderem Wege dargestellt worden.

Die sehr reaktionsfähigen und bei niedriger Temperatur zu erhaltenen N-Alkoxycarbonyl-imidächloride sind farblose oder schwach gelb gefärbte Öle. Sie lassen sich unter Feinvakuum unzersetzt destillieren und können mehrere Wochen unter Feuchtigkeitsausschluss bei Zimmertemperatur aufbewahrt werden.

Folgende Verbindungen wurden hergestellt:



(14)



22) H. Scheibler u. M. Depner, Ber. dtsch. chem. Ges. 68, 2151 (1935)

N-Alkoxycarbonyl-imidchloride zeigen im IR-Spektrum eine charakteristische Absorptionsbande im Bereich von $1660 - 1670 \text{ cm}^{-1}$, die auf die Anwesenheit der N=C-Gruppierung hinweist, sowie bei $910 - 1036 \text{ cm}^{-1}$, die der C-Cl-Bindung zuzuordnen ist.

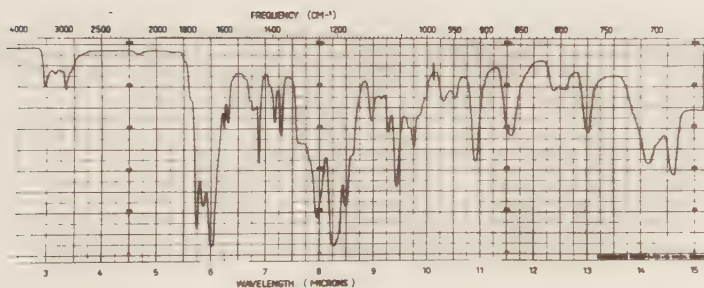


Abb.1

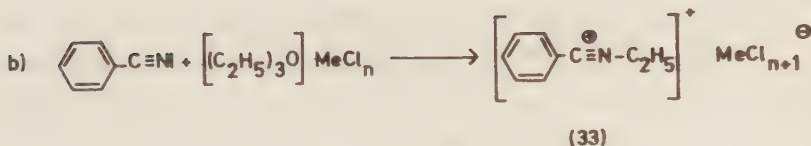
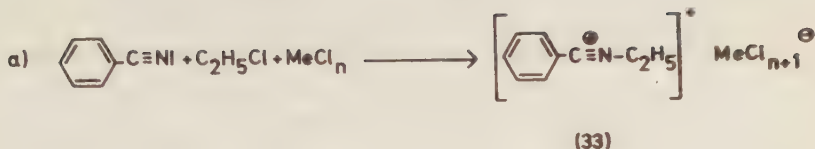
IR-Spektrum von N-Äthoxycarbonyl-methylen-C-chlor-benzamid (14a) (Film, cm^{-1})

Tabelle 1 IR-Absorptionsbanden von N-Äthoxycarbonyl-
C-chlor-methylenamiden (Film, cm^{-1})

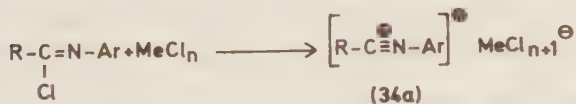
	R	$\nu_{\text{N}=\text{C}}$	$\nu_{\text{C}-\text{Cl}}$
14a	C_6H_5	1661	913
b	$m\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}$	1664	1036
c	$o\text{-CH}_3\text{O-C}_6\text{H}_4\text{-}$	1661	909
d	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$	1667	913
e	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$	1653	913

2.2. Darstellung von Nitriliumsalzen aus N-Alkoxycarbonyl-
imidchloriden.

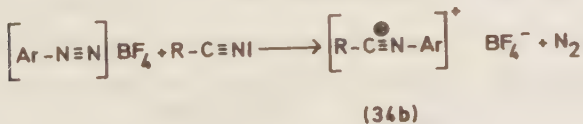
Meerwein und Mitarbeiter¹⁾ sowie Klages und Grill²⁾ stellten, wie eingangs bereits erwähnt, Nitriliumsalze auf verschiedenen Wegen dar. Die N-Alkyl-acyl-nitriliumsalze (33) konnten sowohl durch Anlagerung von Halogenalkanen an Nitrile bei Gegenwart elektrophiler Metallchloride (Weg a), als auch (Weg b) durch Einwirkung von Triäthylloxoniumsalzen auf Nitrile erhalten werden, wie aus nachfolgenden Gleichungen zu entnehmen ist:



Auch für die N-Aryl-acyl-nitriliumsalze (34) fand Meerwein zwei Möglichkeiten zu ihrer Darstellung. Sie entstehen einerseits a) durch Einwirkung elektrophiler Metallchloride auf N-Aryl-acyl-imidchloriden nach (34a)



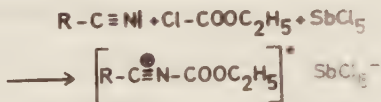
und andernseits b) bei der Umsetzung der Nitrile mit Aryldiazoniumfluoroboraten.



Wurden anstelle von Halogenalkanen Säurechloride als Reaktionspartner eingesetzt, so bildeten sich unter ähnlichen Reaktionsbedingungen stark mesomeriestabilisierte

Es ließ sich durch vorsichtiges Erwärmen in o-Dichlorbenzol und Ausfällen mit Petroläther umkristallisieren. Nach dem Trocknen zeigte es einen Schmelzpunkt von 186-188°C (Zers.).

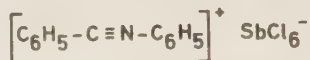
Die Struktur der dargestellten Verbindung wurde durch Synthese auf anderem Wege gesichert. Das Salz (36a) entsteht auch aus Chlorameisensäureäthylester, Benzonitril sowie Antimonpentachlorid in o-Dichlorbenzol und anschließendem kurzem Erhitzen.



(36)

Die IR-Spektren der auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung (36a) stimmten überein. Die Hexachloroantimonate (36a) zeigten bei Verwendung von NaCl-Fenstern im IR-Spektrum im Bereich von 4,33-4,48 μ ($2309-2232 \text{ cm}^{-1}$) eine Absorptionsbande, die auf das Vorliegen der $\overset{+}{\text{C}}\equiv\text{N}$ -Gruppierung hinwies; außerdem waren die bei 5,56-6,07 μ ($1767-1647 \text{ cm}^{-1}$) vorhandenen Absorptionsbanden auf die C=O-Schwingung des Carbaminsäureesters zurückzuführen. Eine Messung von (36a) unter Verwendung von CsJ-Fenstern ergab für $\overset{+}{\text{C}}\equiv\text{N}$ eine Lage der Absorptionsbande bei 4,28 μ (2336 cm^{-1}) und für die C=O-Gruppe den Wert 6,02 μ (1661 cm^{-1}).

Die für die $\overset{+}{C}\equiv N$ -Gruppierung entscheidende Absorptionsbande lag in dem von mir nach Meerwein bzw. Klages synthetisierten N-Phenyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (3) im Bereich von $4,4 \mu$ (2273 cm^{-1} , NaCl-Fenster) bzw. $4,33 \mu$ (2309 cm^{-1}) bei Verwendung von CsJ-Fenstern.



(3)

Bosshard und Zollinger¹⁸⁾ stellten nach der gleichen Vorschrift das entsprechende N-Phenyl-benzonitrilium-tetrachloroaluminat her und fanden im IR-Spektrum dieses Salzes eine Bande bei $4,33 \mu$ (2309 cm^{-1}), die sie ebenfalls der $\overset{+}{C}\equiv N$ -Schwingung zuordneten. Bei den Salzen (36a) und (3) wurde die IR-Absorption einer Suspension in Nujol unter Verwendung von CsJ-Fenstern auch im Bereich bis 250 cm^{-1} gemessen. Bei 337 cm^{-1} trat eine charakteristische Bande auf, die nach Untersuchungen von H.Volz und W.D.Mayer²³⁾ sowie von Beattie und Webster²⁴⁾ auf das Vorliegen des SbCl_6^- -Ions hindeutet.

23) H.Volz u. W.D. Mayer, Tetrahedron Letters (London) 43, 5249 (1966)

24) J.R.Beattie u. M.Webster, J.chem.Soc. (London) 1963, 38

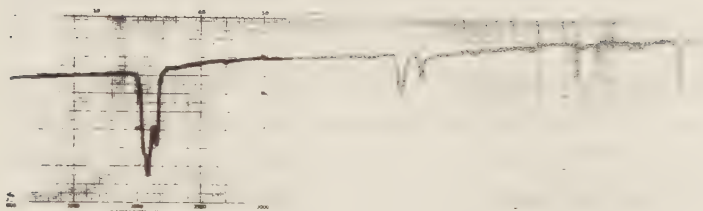


Abb. 1

IR-Spektrum von N-Phenyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,2,3,4-tetrahydropyridin-5-carboxylic acid (3) (Film in Nujol, cm⁻¹, Cs-Fenster)



Abb. 2

IR-Spektrum von N-Äthoxycarbonyl-1,2,3,4-tetrahydro-1,2,3,4-tetrahydropyridin-5-carboxylic acid (36a) (Film in Nujol, cm⁻¹, Cs-Fenster)

Tabelle 2 IR-Spektren (Film, cm^{-1}) der N-Äthoxycarbonyl-
benzonitrilium-hexachloroantimonate (36)
(NaCl-Fenster)

	R	$\nu_{-\overset{\oplus}{\text{C}}\equiv\text{N}-}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
36a	$\text{C}_6\text{H}_5^{-\text{x})}$	2336	1661
	C_6H_5^{-}	2309	1647
b	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4^{-}$	2232	1751
c	$\text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4^{-}$	2232	1767

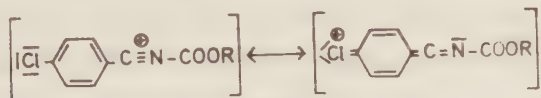
x) bei Verwendung von CsJ-Fenstern

Zum Vergleich hierzu die Absorptionsbanden einiger
Nitrile:

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CN}$	$4,48 \mu$ (2232 cm^{-1})
$\text{o-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{CN}$	$4,49 \mu$ (2227 cm^{-1})
CH_3CN	$4,44 \mu$ (2252 cm^{-1})

Wie aus der Tabelle hervorgeht, sind die $-\overset{\oplus}{\text{C}}\equiv\text{N}-$ Absorptions-
banden der Nitriliumionen etwa in dem Bereich derjeni-
gen aromatischer Nitrile ($2240\text{-}2220 \text{ cm}^{-1}$); bemerkens-
wert ist jedoch ihre sehr viel geringere Intensität.
Bei Nitrilen beobachtet man einen starken Einfluß der
Substituenten, sowohl in Bezug auf die Frequenz, als
auch auf die Intensität der Banden, so daß mit solchen
Effekten auch bei Nitriliumsalzen zu rechnen ist. Die

Erfahrung lehrt nämlich, daß bei der Möglichkeit einer Konjugation, z.B. mit C=N- oder C=O-Gruppen, die IR-Frequenz der betreffenden Verbindung herabgesetzt wird²⁵⁾. Untersucht man das Acyl-nitrilium-hexachloroantimonat (36b), so ist eine solchen Konjugationsmöglichkeit am Kation durchaus gegeben.



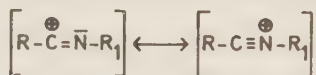
(36b)

und würde die Verschiebung der IR-Banden nach niedrigerer Frequenz erklären. Die von mir hergestellten Nitriliumsalze waren bis auf (36a) stark hygroskopisch und von unterschiedlicher Stabilität. Das Salz (36c) zersetzte sich im Exsiccator über P_2O_5 und in trockener Stickstoffatmosphäre schon nach zwei Stunden unter rotbrauner Verfärbung, während sich die Verbindungen (36a) und (36b) unter diesen Bedingungen ca. 2 Tage aufbewahren ließen. Bei der Lagerung im Eisschrank in kleinen Ampullen hielten sie sich ca. 3 Wochen in unverändertem Zustand. Schüttelte man die Salze mit Wasser, so ergaben sie zunächst klare Lösungen, die sich nur langsam unter Abscheidung von Antimonsäure trübten.

Nitriliumsalze sind sehr reaktionsfähige Verbindungen. Sie können gemäß der beiden folgenden Grenzstrukturen (37 und 38)

25) C.N.R.Rao, "Chemical Applications of Infrared Spectroscopy", Academic Press, New York u. London (1963), S.268

reagieren, wobei am Grundzustand des Moleküls die Grenzform (37) einen höheren Anteil haben dürfte.



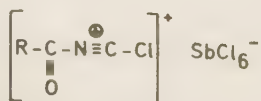
(37)

(38)

Die Carboniumionen erfahren durch Konjugation des positiven Zentrums mit Elektronen der benachbarten Gruppen im Sinne von Volz²³⁾ eine gewisse Stabilisierung. Die Existenz der SbCl_6^- -Gruppierung in Nitriliumsalzen als Anion ist neben den vorstehend genannten spektroskopischen Untersuchungen von Volz sowie Beattie durch Leitfähigkeitsmessungen in flüssigem SO_2 von Klages und Mitarbeitern²⁾ sichergestellt worden.

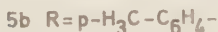
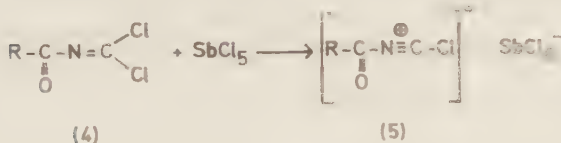
2.3. Darstellung von Nitriliumsalzen aus N-Acyl-isocyanid-dichloriden.

In Fortführung der Untersuchungen interessierten nun die bisher nicht beschriebenen Nitriliumsalze der allgemeinen Struktur (5),



(5)

die sich aus den von Douglass und Johnson³⁾, Neidlein und Haussmann⁴⁾ sowie anderen Autoren^{5,6)} beschriebenen N-Acyl-isocyanid-dichloriden bzw. N-Dichlormethylen-carbonsäureamiden (4) und elektrophilen Metallchloriden darstellen lassen sollten. Es gelang, nach Einwirkung von SbCl_5 auf N-Dichlormethylen-benzamid in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff unter Feuchtigkeitsausschluß das N-Benzoyl-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonat (5) als die entsprechenden Derivate (5a, b, c) zu isolieren.



Die genannten Hexachloroantimonate zeigten in ihren IR-Spektrum im Bereich von $4,33-4,50 \mu$ ($2309-2222 \text{ cm}^{-1}$, 100%-Fenster) charakteristische Absorptionsbanden, die der Nitriliumgruppierung zuzuordnen sind; die Carbonylbande lag bei $6,0-6,1 \mu$ ($1667-1639 \text{ cm}^{-1}$). Die Verbindungen waren ausserordentlich hygroskopisch und ließen sich im Exsiccator über P_2O_5 nur einige Stunden, im Kühlschrank jedoch in kleinen Ampullen etwa drei Wochen unzersetzt aufbewahren.

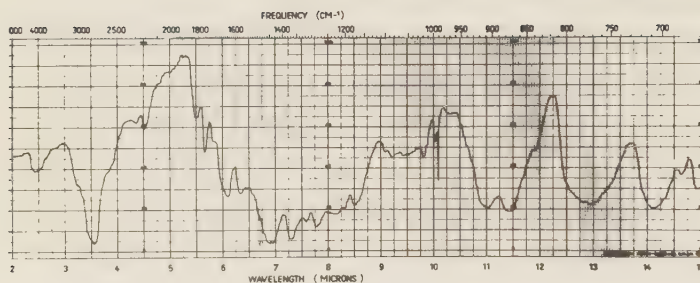


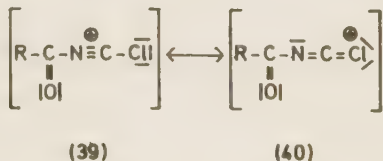
Abb.4

IR-Spektrum von N-Benzoyl-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonat (5a) (Film in Paraffin, cm^{-1})

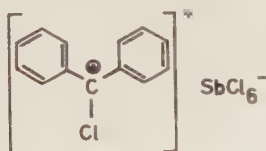
Tabelle 3 IR-Spektren (Film, cm^{-1}) der N-Benzoyl-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonate (5)

	R	$\nu_{\text{C}\equiv\text{N}^{\oplus}}$	$\nu_{\text{C}=\text{O}}$
5a	C_6H_5-	2222	1639
5b	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$	2309	1667

Von den erhaltenen Nitriliumsalzen lassen sich mesomere Grenzformen (39,40) diskutieren, wobei man annehmen darf,

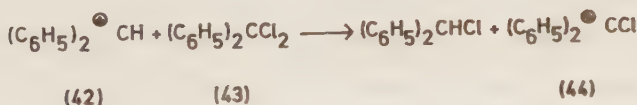


daß das Chloratom zu einer Stabilisierung des Carbonium-ions beiträgt. Denn wie Untersuchungen von Volz sowie Mayer²³⁾ gezeigt haben, besitzt ein Chloratom ausser der allgemein bekannten Tendenz, als Elektronenakzeptor zu wirken, umgekehrt in bestimmten Fällen auch eine gewisse Donatoreigenschaft. Dies konnten sie experimentell durch Ermittlung der Akzeptorstärke des Chlordiphenylmethyl-carboniumions in (41) nachweisen,



(41)

indem sie ein Chloridanion von einem Donator (43) auf ein Carboniumion als Akzeptor (42) übertrugen.



(42)

(43)

(44)

Auf Grund der für (44) möglichen Mesomerie am Kation (44a bzw. b)



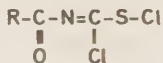
(44a)

(44b)

übt ein an das positive Zentrum gebundenes Chloratom eine gewisse Stabilisierung des Carboniumions aus. Das kann gleichfalls für die Stabilität der Verbindungen 5a-5c gelten.

2.4. Darstellung eines Nitriliumsalzes aus N-(C-Chlor-S-chlor-mercaptomethylen)-benzamid

Aus den von Haussmann²⁶⁾ beschriebenen N-(C-Chlor-S-chlor-mercaptomethylen)-arylamiden der allgemeinen Struktur (45)



(45)

sollten im Anschluß an die vorausgegangenen Versuche ebenfalls entsprechende Nitriliumsalze zugänglich sein. Zu diesem Zweck wurde aus äquimolaren Mengen von (45) und Antimonpentachlorid in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff das N-Benzoyl-C-chlormercapto-nitrilium-hexachloroantimonat (46) hergestellt. Es war ein hellgelbes, hygroskopisches Kristallpulver vom Schmelzpunkt 105-106°C. Im IR-Spektrum einer Suspension des Salzes in Paraffin trat bei 4,31 μ (2320 cm^{-1}) die Absorptionsbande des Nitriliumions auf; die Carbonylbande lag bei 5,98 μ (1672 cm^{-1}).

26) W.Haussmann, Dissertation Marburg 1967

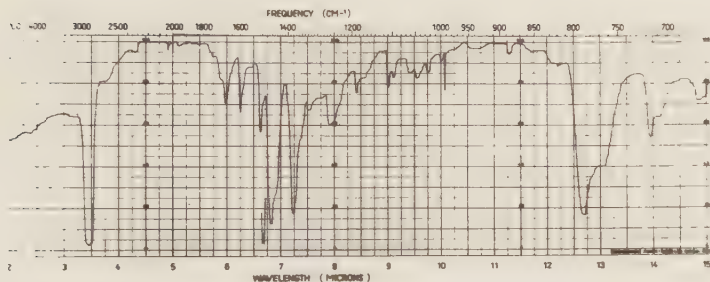
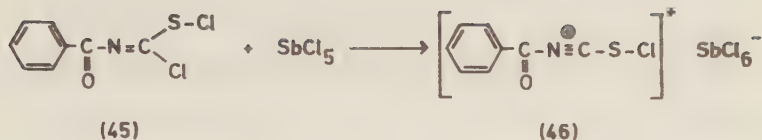


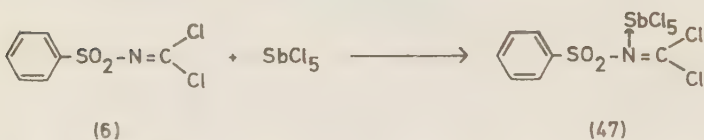
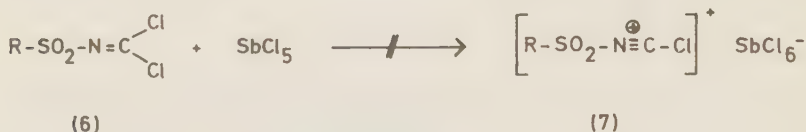
Abb. 5

IR-Spektrum von N-Benzoyl-C-chloromercapto-nitrilium-hexachloroantimonat (46) (Film, cm^{-1})

2.5. Umsetzung von N-Sulfonylisocyanid-dihalogeniden mit Antimonpentachlorid

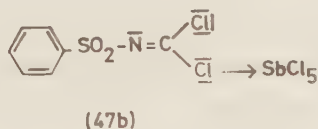
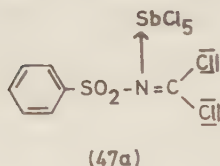
Nach der Darstellung von N-Acyl-C-chlor-nitriliumsalzen aus N-Acyl-isocyanid-dihalogeniden mit Antimonpentachlorid, erschien es naheliegend, auch aus den von Neidlein, Haussmann und Heukelbach⁹⁾, sowie Anders und Kühle⁸⁾ be-

schriebenen N-Sulfonyl-isocyanid-dichloriden bzw. N-Dichlormethylen-sulfonamiden (6) die entsprechenden N-Sulfonyl-C-chlor-nitriliumsalze (7) als Hexachloroantimonate zugänglich zu machen.

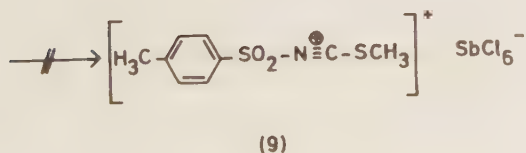
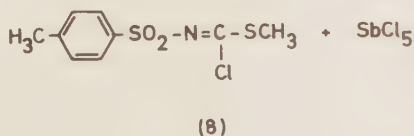


Die Einwirkung von Antimonpentachlorid auf N-Dichlormethylenbenzol-sulfonamid (6) in wasserfreiem Tetra-chlorkohlenstoff führte unter Eiskühlung zu einer stark hygroskopischen, grauweißen Kristallmasse vom Schmelzpunkt 69-70°C. Nach der Elementaranalyse sollte es sich um das erwartete Hexachloroantimonat (7) handeln, doch fehlte im IR-Spektrum der Verbindung im Bereich von 4,31-4,50 μ (2320-2222 cm^{-1}) die Absorptionsbande der Nitriliumgruppierung. Das IR-Spektrum wies ausserdem kaum Veränderungen gegenüber demjenigen von (6) auf; die Absorptionsbande der -N=C-Gruppierung war bei 6,35 μ (1575 cm^{-1}). In den vorhandenen IR-Spektren der N-Acyl-C-chlor-nitriliumsalze waren nämlich, wie ich bereits ausführte, im Bereich 2320-2222 cm^{-1} die für die $\text{-N}^{\oplus}=\text{C-}$ Gruppierung charakteristischen Absorptionsbanden vor-

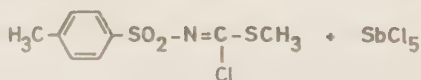
handen. Es wird sich bei der erhaltenen Substanz (47) um eine Additionsverbindung des Antimonpentachlorids an Dichlormethylen-benzolsulfonamid (6) handeln; von den möglichen Strukturen sind vor allem (47a) und (47b) zu diskutieren.



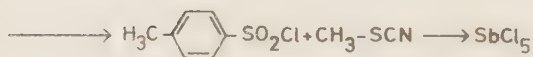
Trotz vielfältiger Änderungen der Reaktionsbedingungen gelang es nicht, die erwünschten N-Sulfonyl-C-chlor-nitriliumsalze zu synthetisieren; es entstanden in allen untersuchten Fällen die Additionsprodukte des Antimonpentachlorids an das eingesetzte Sulfonyl-isocyanidchlorid. Weitere Untersuchungen müssen die wirklichen Strukturverhältnisse der Verbindung (47) klären. Desgleichen verlief die Umsetzung von N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-toluolsulfonamid (8)⁹⁾ mit Antimonpentachlorid



in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff nicht in der von mir zunächst angenommenen Richtung. Es sollte nämlich aus (8) mit elektrophilen Metallchloriden die N-Sulfonylnitriliumsalze der Struktur (9) zugänglich sein. Nach der Einwirkung von Antimonpentachlorid auf (8) konnte eine grau-weiße, stark hygroscopische Kristallmasse vom Schmelzpunkt 91-92°C isoliert werden. Bei näherer Untersuchung erwies sich diese Substanz als eine Methylrhodanid-Antimonpentachlorid-Additionsverbindung (48),



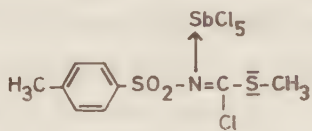
(8)



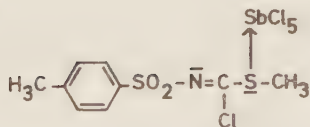
(48)

die durch Spaltung von (8) entstanden sein musste. Nach Entfernen des Lösungsmittels konnte neben nicht umgesetztem N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-toluolsulfonamid (8) eine weitere farblose, halbkristalline Masse isoliert werden, die nach der Destillation im Feinvakuum kristallin erstarrte und bei 67,5°C schmolz. Es handelte sich hierbei um p-Toluolsulfochlorid, dessen IR-Spektrum mit demjenigen einer Vergleichsprobe übereinstimmte.

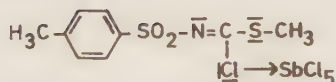
Die Existenz von (9) konnte bisher trotz zahlreicher Modifikationen der Versuchsbedingungen nicht nachgewiesen werden, da stets Spaltungsreaktionen im beschriebenen Sinne eintraten. Möglicherweise bilden sich aus Antimonpentachlorid und (8) zunächst Additionsverbindungen der Struktur (49a), (49b) oder (49c),



(49a)



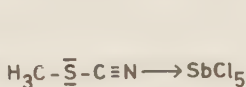
(49b)



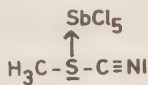
(49c)

aus denen dann durch sekundäre Spaltungsreaktionen p-Toluolsulfochlorid sowie die Methyrlhodanid-Antimonpentachlorid-additionsverbindung (48) hervorgehen. Einschränkend muß allerdings erwähnt werden, daß von mir Addukte der Struktur (49a-c) bisher nicht isoliert werden konnten. Die genaue Struktur der isolierten Methyrlhodanid-Anti-

monpentachlorid-Additionsverbindung (48) konnte noch nicht exakt ermittelt werden; 48 wurde außerdem aus



(48a)



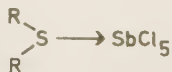
(48b)

Methylrhodanid und Antimonpentachlorid synthetisiert. Die auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Substanzen ergaben übereinstimmende IR-Spektren ($-\text{C}\equiv\text{N}$ -Absorptionsbande $4,59 \mu$ (2179 cm^{-1})), außerdem waren die übrigen physikalisch-chemischen Eigenschaften identisch. Man muss jedoch zwei Strukturen, - nämlich (48a) sowie (48b) - diskutieren, denn es sind sowohl kristalline Additionsprodukte von Antimonpentachlorid an Nitrile (50)²⁾ bekannt,



(50)

als auch Additionsprodukte von elektrophilen Metallchloriden an Thioäther (11)¹¹⁾.

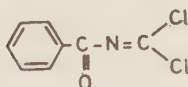


(11)

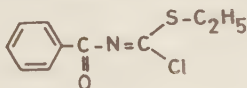
Erst weitere Untersuchungen sowie die Prüfung des Reaktionsverhaltens der genannten Verbindungen werden die wirklichen Strukturverhältnisse möglicherweise klären.

2.6. Darstellung von C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamiden

Die vorher beschriebenen Reaktionen des Antimonpenta-chlorids mit Sulfonylisocyanid-dihalogeniden hatten nicht zu den erwarteten Nitriliumsalzen geführt. Da jedoch aus Antimonpentachlorid und N-Dichlormethylen-benzamid (4) sowie seinen Derivaten die Nitriliumsalze als Hexa-chloroantimonate isoliert werden konnten, sollte es möglich sein, durch Substitution eines Halogens der Dichlormethylen-Gruppierung in (4) die Ausgangsverbindung zur Gewinnung weiterer Nitriliumsalze zu erhalten.

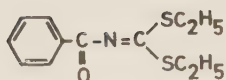


(4)



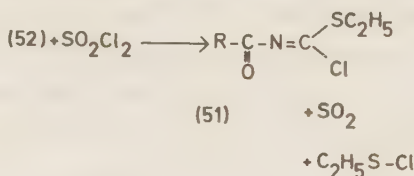
(51)

Ersetzt man in (4) ein Chloratom durch eine $-SC_2H_5$ -Gruppe, so liegen die bisher unbekannten C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamide (51) vor. Zur Darstellung von (51) konnte man jedoch nicht von N-Dichlormethylen-benzamid (4) ausgehen; Untersuchungen von Neidlein und Haussmann⁴⁾ hatten gezeigt, daß beispielsweise in (4) sich ein Cl-Atom nicht selektiv durch $-SC_2H_5$ ersetzen ließ. Stets reagierten beide Halogene unter Bildung von N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzamid (52).



(52)

Es war jedoch leicht möglich, in (52) selektiv ein Cl-Atom einzufügen, indem man (52) mit der äquivalenten Menge Sulfurylchlorid unter Eiskühlung in wasserfreiem Tetra-chlorkohlenstoff reagieren ließ.



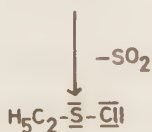
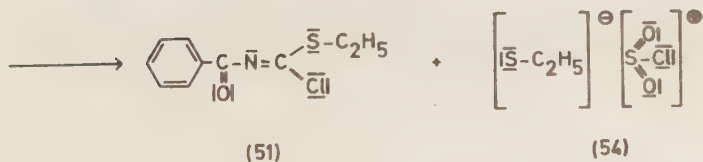
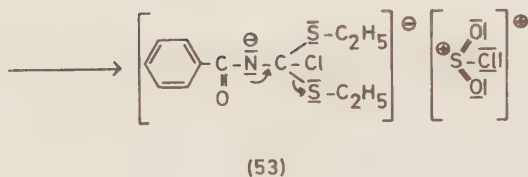
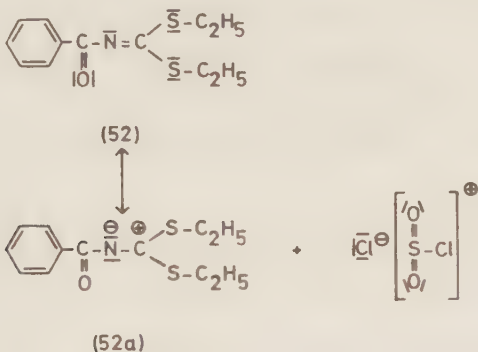
51 a R = C₆H₅-

51 b R = p-CH₃-C₆H₄-

Das Reaktionsgemisch wurde anschließend zwei Stunden bei Zimmertemperatur gerührt und danach das Lösungsmittel sowie die gebildeten Schwefelchloride unter vermindertem Druck abgezogen. Wurde jedoch das entstandene Reaktionsprodukt (51) erhitzt, dann traten noch nicht näher untersuchte Spaltungsreaktionen auf. Die Rektifikation des gebildeten C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamids (51) erfolgte daher nicht durch Destillation, sondern chromatographisch, indem eine Lösung von (51) in wasserfreiem Methylenchlorid über eine Säule aus neutralem Aluminiumoxid gegeben und mit Methylenchlorid eluiert wurde. Der Reaktionsablauf bei der Bildung von (51) dürfte in Analogie

zu ähnlichen Untersuchungen von U.Hasserodt²⁷⁾ folgendermassen stattgefunden haben:

Das Diäthylidimercapto-methylen-benzamid (52) läßt sich mit zwei mesomeren Grenzformen beschreiben,



27) U.Hasserodt, Chem.Ber. 101, 113 (1968)

wobei das Kohlenstoffatom in (52a) als Carbenium-Kation mit einem Chloranion des Sulfurylchlorids reagieren könnte. Aus dem möglicherweise gebildeten Komplex (53) bildet sich unter Abspaltung einer $-SC_2H_5$ -Gruppe C-Äthyl-mercapto-C-chloro-methylen-benzamid (51). Anschließend kommt es zum Zerfall eines Zwischenprodukts der Struktur (54) unter Bildung des entsprechenden Alkylsulfenylchlorids und SO_2 . Tatsächlich können bei dieser Reaktion Alkylsulfenylchloride sowie SO_2 nachgewiesen werden.

Die Verbindungen (51a und b) bildeten gelblich gefärbte Öle. Sie zeigten im IR-Spektrum bei $6,15 \mu$ (1626 cm^{-1}) eine Absorptionsbande, die auf die C=N-Bindung zurückzuführen war, die Carbonylbande trat bei $5,89\text{-}5,93 \mu$ ($1698\text{-}1686 \text{ cm}^{-1}$) auf.

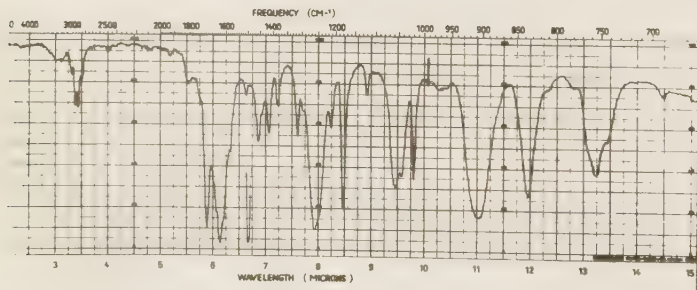


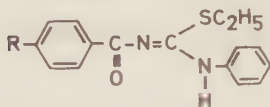
Abb.6

IR-Spektrum von C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-p-toloylamid 51b. (Film, cm^{-1})

Tabelle 4 IR-Spektren von C-Äthyl-mercapto-C-chloro-methylen-benzamiden (51) (Film, cm^{-1})

	R	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
51a	C_6H_5-	1686	1626
b	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4$	1698	1626

Die Konstitution von (51) wurde außerdem durch Umsetzung der Verbindung mit Anilin gesichert, wobei erwartungsgemäß das C-Äthylmercapto-C-anilino-methylen-benzamid (55) entstanden war.



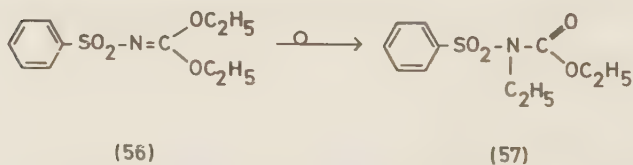
(55)

55a R = H

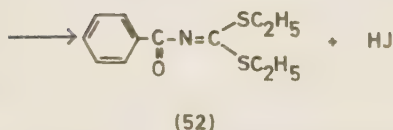
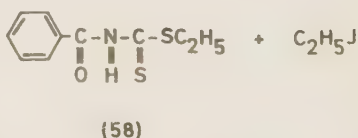
55b R = $p\text{-CH}_3\text{-}$

Schwierigkeiten bereitete die Herstellung größerer Mengen von (52) zur Gewinnung des C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamids (51). Das von Neidlein und Haussmann⁴⁾ angegebene Verfahren, nämlich die Umsetzung von N-Benzoyl-isocyaniddichlorid (4) mit Äthylmercaptan bei Gegenwart von Natriumhydroxid, erforderte eine anschließende Destillation von (51), die nach meinen Untersuchungen nur bei Mengen von ca. 2 g ohne Schwierigkeiten verlief. Bei größeren Ansätzen und entsprechend längerer Hitzeeinwirkung wurde ein kurzer Vorlauf in dem angegebenen Bereich aufgefangen; mit steigender Temperatur wurde dage-

gen eine halbkristalline Masse abdestilliert. Das IR-Spektrum hatte einen anderen Verlauf als das einer kleinen Destillationsprobe; möglicherweise war bei der höheren Temperatur eine Umlagerung in der Weise eingetreten, wie bereits Haussmann²⁶⁾ beim Erhitzen des kristallinen N-(Bis-äthoxy-methylen)-benzolsulfonamids (56) gefunden hatte. Durch Umlagerung war aus (56) N-Benzolsulfonyl-N-äthylcarbaminsäureäthylester (57) entstanden.



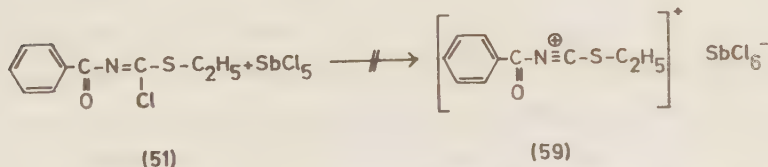
Die Schwierigkeiten bei der Destillation ließen sich jedoch vermeiden, indem zunächst aus Benzoylisothiocyanat und Äthylmercaptan der entsprechende Thiocarbamidsäure-S-äthylester (58)



hergestellt wurde. (58) reagierte in Dimethylformamid mit der äquivalenten Menge Äthyljodid in Gegenwart einer äquivalenten Menge wässriger Natronlauge zu (52); das nach dem Versetzen der Lösung mit Eiswasser durch Zugabe von Methylenchlorid extrahiert wurde. Nach dem Entfernen des Lösungsmittels erwies sich (52) als sehr rein und konnte sofort mit Sulfurylchlorid zu (51) weiterverarbeitet werden.

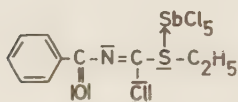
2.7. Darstellung von Sulfoniumsalzen aus C-Äthyl-mercapto-C-chloro-methylen-benzamiden und ihr Abbau.

Das erhaltene C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamid (51) setzte ich mit der äquivalenten Menge Antimonpentachlorid in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff um in der Erwartung, zum entsprechenden Nitriliumsalz (59) zu gelangen.

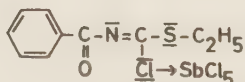


Die Elementaranalyse - Sb sowie Cl-Gehalt - der erhaltenen grau-gelben, stark hygroskopischen Verbindung vom Schmelzpunkt 71-73°C (Zers.) deutete auf das Nitriliumsalz hin; im IR-Spektrum der Verbindung war jedoch im Bereich von 4,31-4,5 μ (2320-2222 cm^{-1}) nicht die charakteristische

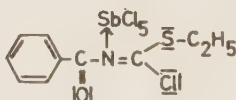
Bande der $\overset{\oplus}{\text{N}}=\text{C}$ -Gruppierung vorhanden. Da bei allen anderen Nitriliumsalzen in deren IR-Spektren diese charakteristische Absorptionsbande aufgetreten war, musste es sich um ein Additionsprodukt des Antimonpentachlorids an (51) handeln; es ist jedoch bisher nicht geklärt, an welcher Stelle im Molekül SbCl_5 angelagert wurde, und es lassen sich mehrere Strukturen (60) diskutieren, von denen drei Beispiele genannt seien.



(60a)

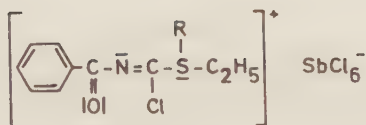


(60b)



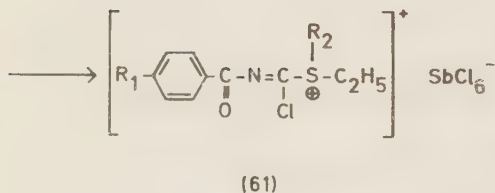
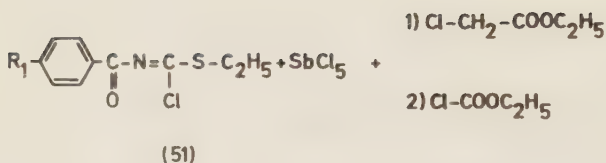
(60c)

Daraufhin versuchte ich in Analogie zu entsprechenden Synthesen von Meerwein und Mitarbeitern¹¹⁾ aus dem Antimonpentachlorid-Addukt (60) durch Zugabe von α -halogenierten Carbonsäureestern Sulfoniumsalze der Struktur (61) zu gewinnen.



(61)

Es gelang, durch Lösen des Adduktes (60) in wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff sowie Zugabe von überschüssigem Chloressigsäureäthylester und anschließendem eineinhalbständigem Erwärmen auf 45°C eine grünlich-gelbe Masse zu gewinnen, die sich infolge ihrer schmierigen Konsistenz nicht mittels einer Fritte vom Lösungsmittel befreien ließ. Die Substanz konnte jedoch auf einem Teller im Exsiccator über P₂O₅ und in trockener Stickstoffatmosphäre bald zu einem rein gelben, nur noch schwach hygroskopischen Kristallpulver getrocknet werden. Dieses wurde durch vorsichtiges Erwärmen in o-Dichlorbenzol und Ausfällen mit einem Methylenchlorid/Petroläther-Gemisch gereinigt. Das erhaltene C-Chlor-N-benzoylimino-S-äthyl-S-äthoxycarbonylmethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (61a) schmolz bei 104-105°C (Zers.) und ließ sich in kleinen Ampullen im Kühlschrank mehrere Wochen unverändert aufbewahren.



- | | |
|--------------------------------|---|
| 61 a $\text{R}_1 = \text{H}$ | $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ |
| b $\text{R}_1 = \text{H}$ | $\text{R}_2 = -\text{COOC}_2\text{H}_5$ |
| c $\text{R}_1 = p\text{-CH}_3$ | $\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{COOC}_2\text{H}_5$ |
| d $\text{R}_1 = p\text{-CH}_3$ | $\text{R}_2 = -\text{COOC}_2\text{H}_5$ |

In entsprechender Weise konnte aus dem Addukt (60) durch Zugabe von überschüssigem Chlormeisensäureäthylester das C-Chlor-N-benzoyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonyl-sulfonium-hexachloroantimonat (61b) vom Schmelzpunkt 114–116°C (Zers.) erhalten werden. Die Sicherung der Struktur der Sulfoniumsalze erfolgte durch Abbaureaktion wie später beschrieben werden wird.

Die in Paraffin suspendierten Sulfoniumsalze (61a-d) wiesen in ihren IR-Spektren im Bereich von 5,59–5,98 μ (1789–1672 cm^{-1}) die C=O-Absorptionsbanden auf, während

die Banden der C=N-Schwingung zwischen $6,26$ und $6,34 \mu$ ($1597\text{--}1580 \text{ cm}^{-1}$) lagen.

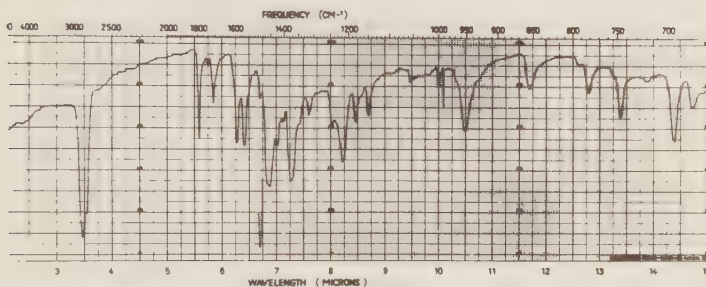


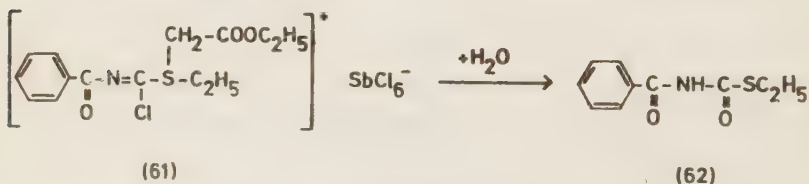
Abb.7

IR-Spektrum von C-Chlor-N-benzoyl-imino-S-äthyl-S-äthoxy-carbonylmethyl-sulfonium-hexachloroantimonat (61a) (Film, cm^{-1})

Tabelle 5 IR-Spektren der Sulfonium-hexachloroantimonate (61a-d)

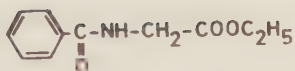
	R	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
61a	$\text{R}_1 = \text{H}$	1789	1595
	$\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	1709	
b	$\text{R}_1 = \text{H}$	1789	1597
	$\text{R}_2 = -\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5-$	1712	
c	$\text{R}_1 = p\text{-CH}_3$		
	$\text{R}_2 = -\text{CH}_2-\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5$	1695	1577
d	$\text{R}_1 = p\text{-CH}_3$	1672	1580
	$\text{R}_2 = -\text{CO}-\text{OC}_2\text{H}_5-$		

Zur Sicherung der Konstitution des Sulfoniumsalzes (61), wurde dieses in 100 ml Wasser unter Rühren 15 Min. auf 90-100°C erhitzt; danach wurden die entstandenen Spaltprodukte untersucht. Nach dem Abfiltrieren der Antimonsäure schieden sich aus dem heißen Wasser beim Abkühlen farblose Kristalle aus, die nach dem Trocknen bei 105-107°C schmolzen. Die Verbindung erwies sich identisch mit dem von Wheeler²⁸⁾ beschriebenen N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester (62); eine Vergleichsprobe der Substanz (62)



wurde aus Benzoyl-isocyanat und Äthylmercaptan hergestellt. Die IR-Spektren der auf zwei verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindung (62) stimmten überein; beide schmolzen nach dem Umkristallisieren aus Ligroin im Gegensatz zur Literaturangabe bei 98-99°C. Falls die Alkylierung bzw. Acylierung am Stickstoffatom stattgefunden hätte, wären bei der vorstehend beschriebenen Spaltungsreaktion entweder Benzamid oder N-Benzoylamino-essigsäureäthylester (63) erhalten worden.

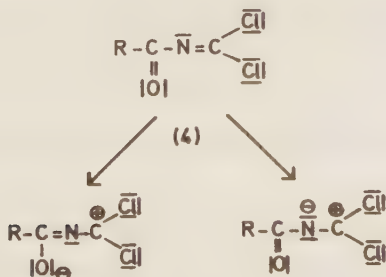
28) H.L.Wheeler, T.B.Johnson, Amer.chem.J. 24, 214



(63)

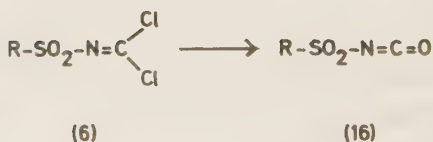
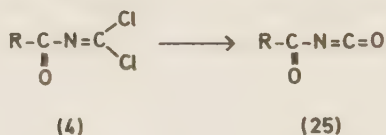
2.8. Reaktionen von Acyl- und Sulfonyl-isocyanaten mit Schiff'schen Basen.

Nach den Untersuchungen über die aus verschiedenen Di-halogenmethylen-carbonsäureamiden zugänglichen Nitrilium-salze interessierte das 1,4-dipolare Cycloadditionsverhalten der Acyl-isocyaniddichloride; ein solches hatte man bekanntlich bei Acyl-isocyanaten festgestellt. Theoretisch lassen sich von den Acyl-isocyaniddichloriden mehrere mesomere Grenzstrukturen angeben, aus denen hervorgeht, daß sie sowohl als 1,4- wie auch als 1,2-Dipole reagieren sollten.



Nachdem jedoch bei den wenigen durchgeführten Versuchen ein 1,4- bzw. 1,2-dipolares Reaktionsverhalten nicht festgestellt werden konnte, wurden zunächst die mit den Acyl- sowie Sulfonyl-isocyanidchloriden verwandten Acyl- und Sulfonylisocyanate bei den Untersuchungen mit Schiff'schen Basen eingesetzt.

Die Acyl- und Sulfonyl-isocyanate lassen sich von den entsprechenden Dihalogeniden ableiten, indem die beiden Halogene formal durch Sauerstoff ersetzt werden:



Die erwähnten Isocyanate wurden erstmals nach Vorarbeiten von Schützenberger²⁹⁾, Scholl³⁰⁾ und Hollemann³¹⁾ von Billeter³²⁾ in reiner Form dargestellt. Acyl- und Sulfonyl-isocyanate sind bekanntlich außerordentlich reaktive

29) L. Schützenberger, Compt. rend. hebdomadaire des Séances Acad. Sci. 54, 145 (1862)

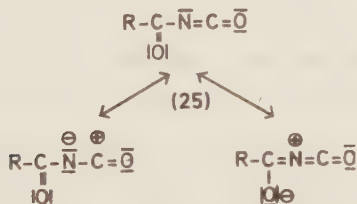
30) R. Scholl, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 3509 (1890)

31) A. F. Hollemann, Ber. deutsch. chem. Ges. 23, 2998 (1890)

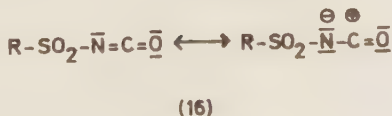
32) O. C. Billeter, Ber. deutsch. chem. Ges. 36, 3216 (1903)

Verbindungen; sie zersetzen sich bereits durch Luftfeuchtigkeit innerhalb kürzester Zeit. Wie Untersuchungen von Graf³³⁾ und Effenberger³⁴⁾ zeigten, wird die Reaktivität der genannten Isocyanate durch Einführung einer Acyl- bzw. Sulfonylgruppe gegenüber normalen Isocyanaten stark gesteigert. Daher muß beim Arbeiten mit diesen Verbindungen Feuchtigkeit unbedingt ausgeschlossen werden und die verwendeten Lösungsmittel sind vor dem Gebrauch sorgfältig zu trocknen.

Acyl-isocyanate können sowohl als 1,2- wie auch als 1,4-Dipole reagieren und es lassen sich nachfolgende mesomere Grenzstrukturen annehmen:



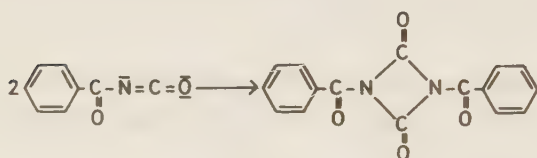
Dagegen verhalten sich Sulfonyl-isocyanate ausschließlich als 1,2-Dipole.



33) R.Graf, Chem.Ber. 89, 1071 (1956)

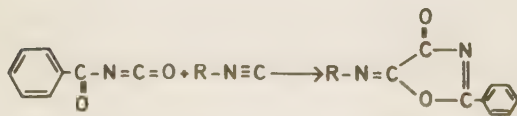
34) F.Effenberger u. R.Gleiter, Angew.Chem. 75, 450 (1963)

Reagieren Acyl-isocyanate als 1,2-Dipole, so entstehen viergliedrige Ringsysteme vom Uretidion-Typ, z.B. bei der von Neidlein³⁵⁾ beschriebenen Dimerisierungsreaktion des Benzoyl-isocyanats; letztere läßt sich leicht durch Zugabe einiger Tropfen wasserfreien Pyridins zu einer Lösung des Benzoylisocyanats in wenig wasserfreiem Benzol erreichen, wobei 1,3-Dibenzoyl-uret-dion (64) in einer Ausbeute von 82% entsteht.



(64)

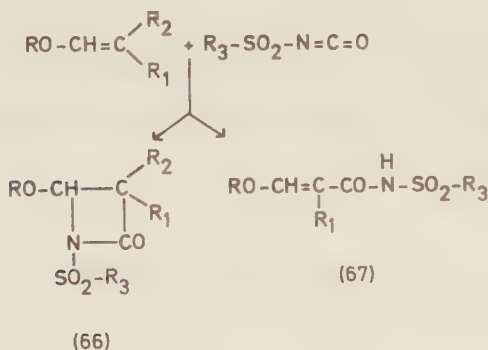
Dagegen beobachtet man bei der Umsetzung von Acyl-isocyanaten mit Diazoalkanen und Isonitrilen, daß erstere als 1,4-Dipole bei der Cycloaddition reagieren. Auf diese Weise konnte Neidlein³⁶⁾ aus Benzoyl-isocyanat und Phenyl-isocyanid das 5-Phenylimino-2-phenyl-oxazol-4(3H)-on (65) darstellen.



(65)

35) R. Neidlein, Arch. Pharm. 297, 623 (1964)
 36) R. Neidlein, Chem. Ber. 97, 3476 (1964)

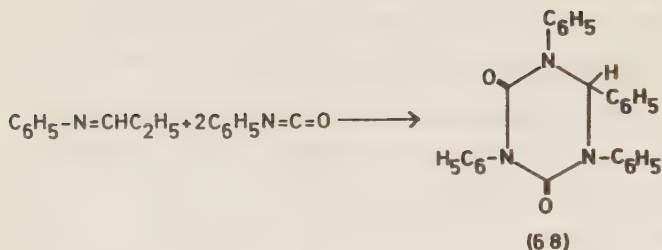
Als Beispiel für eine Umsetzung des Sulfonyl-isocyanats als 1,2-Dipol sei diejenige mit Enoläthern genannt. Nach Untersuchungen von Effenberger und Gleiter³⁷⁾ reagieren Sulfonyl-isocyanate mit Enoläthern je nach den Reaktionsbedingungen zu viergliedrigen 4-Alkoxy-azetidinen-(2) (66) oder β -Alkoxy-acrylamiden (67).



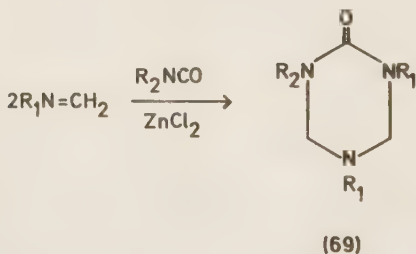
Das Ziel meiner weiteren Untersuchungen war, das Reaktionsverhalten der Acyl- und Sulfonyl-isocyanate besonders gegenüber Schiff'schen Basen zu studieren.

Lange³⁸⁾ beschrieb Reaktionsprodukte von Isocyanaten mit Azomethinen, z.B. der Struktur (68);

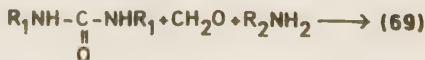
37) F.Effenberger u. R.Gleiter, Chem.Ber. 97, 1576 (1964)
 38) N.A.Lange, J.Am.chem.Soc. 48, 2440 (1926)



Clemens und Emmons ³⁹⁾ erhielten aus Phenyl-isocyanat und N-Alkyl-azomethin ein Hexahydro-triazinonderivat (69), wobei zwei Mole Schiff'scher Base mit einem Mol des Iso-cyanats reagiert hatten.

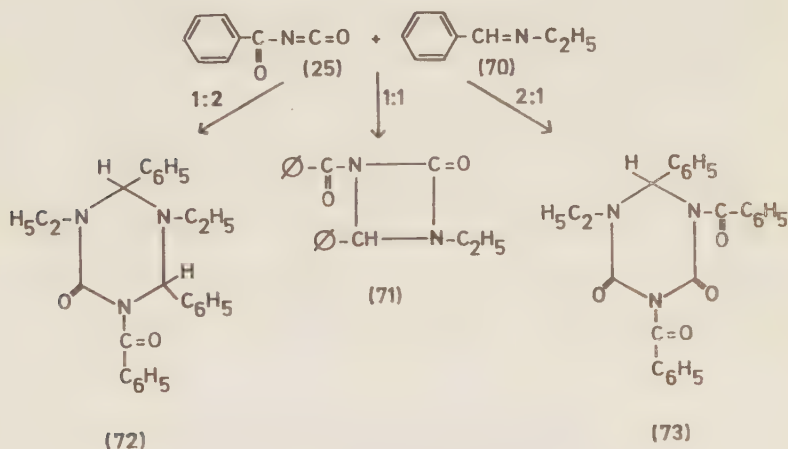


Die Autoren haben die Struktur (69) durch unabhängige Synthese aus 1,3-Dialkylharnstoff, Formaldehyd und Alkylamin bewiesen.



³⁹⁾ D.H.Clemens u. W.D.Emmons, J.org. Chem. 26, 767 (1961)

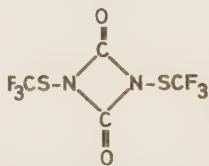
Als Ausgangskomponenten des uns interessierenden Reaktionsverhaltens acylierter Isocyanate gegenüber Schiff'schen Basen wählte ich Benzoyl-isocyanat sowie Benzaläthylamin (70). Nach den oben geschilderten Beispielen sollten drei verschiedene Produkte - nämlich 71, 72, 73 - zu erwarten sein:



Nach der Zugabe des Benzoyl-isocyanats zu einer Lösung des Benzaläthylamins in wasserfreiem Äther schieden sich nach kurzer Zeit farblose Kristalle aus, die nach dem Trocknen bei 109-110°C schmolzen. Es gelang nicht, die Substanz umzukristallisieren, da hierbei stets eine Zersetzung eintrat. Nach der Elementaranalyse musste eine Umsetzung der Reaktanten im Verhältnis 1:1 stattgefunden

haben; zunächst war von mir ein viergliedriger Ring vom Uretidion- bzw. 1,3-Diazetidinon-Typ angenommen worden (71).

In den IR-Spektren viergliedriger Ringsysteme liegen die C=O-Absorptionsbanden bei kürzeren Wellenlängen, etwa im Bereich um 1800 cm^{-1} . Effenberger und Gleiter³⁷⁾ gaben nämlich für viergliedrige 4-Alkoxy-azetidinon-(2)-Verbindungen IR-Absorptionen der C=O-Gruppe im Bereich von $1790\text{--}1806\text{ cm}^{-1}$ an. Bei dem gleichfalls schon genannten 1,3-Dibenzoyl-uret-dion (64), das ich nach den Angaben von Neidlein³⁵⁾ hergestellt hatte, lag im IR-Spektrum die C=O-Absorptionsbande bei $5,53\text{ }\mu$ (1808 cm^{-1}). A. Haas⁴⁰⁾ schließlich gab für das ähnlich gebaute 1,3-Bis-trifluormethylsulphenyl-uretidin-dion-(2,4) (74) eine

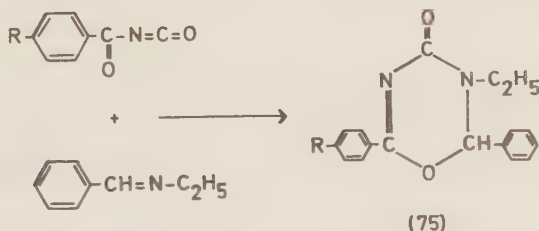


(74)

C=O-Absorptionsbande bei 1824 cm^{-1} an. Das IR-Spektrum der von mir synthetisierten Verbindung zeigte dagegen eine C=O-Absorptionsbande bei $5,97\text{ }\mu$ (1675 cm^{-1}); eine weitere starke Bande, die einer C=N-Schwingung zuzuordnen war,

40) A. Haas, Chem. Ber. 98, 111 (1964)

trat bei $6,2 \mu$ (1613 cm^{-1}) auf. Danach mußte Benzoyl-isocyanat unter Ausbildung eines Sechsringses zu 2,6-Diphenyl-3-äthyl-2,3-dihydro-oxadiazinon-(4) (75a) reagiert haben; dies erscheint verständlich, denn Acyl-isocyanate können sich wie bereits erwähnt, auch als 1,4-Dipole verhalten:



75a R=H

75b R=p- CH_3 -

75c R=p-Cl

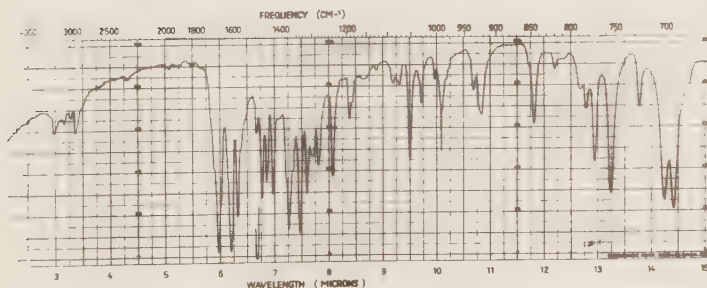


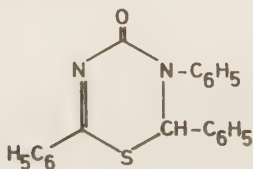
Abb.8

IR-Spektrum von 2,6-Diphenyl-3-äthyl-2,3-dihydro-oxadiazinon-(4) (75a), (KBr-Pressling, cm^{-1})

Tabelle 6 IR-Spektren von 2,6-Diaryl-3-äthyl-2,3-dihydro-oxadiazinonen-(4) (75) (KBr, cm^{-1})

	R	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$
75a	H	1675	1613
b	p-CH ₃ -	1678	1600
c	p-Cl	1681	1605

Gestützt wird diese Annahme durch die kürzlich bekannt gewordenen Untersuchungen von Goerdeler und Schenk⁴¹⁾, die Cycloadditionen z.B. aus Thioacyl-isocyanaten und Benzylidenanilin beschrieben hatten, wobei sie das entsprechende sechsgliedrige 2,3,6-Triphenyl-3,4-dihydro-2H-1,3,5-thiadiazinon-(4) (76) gewinnen konnten.

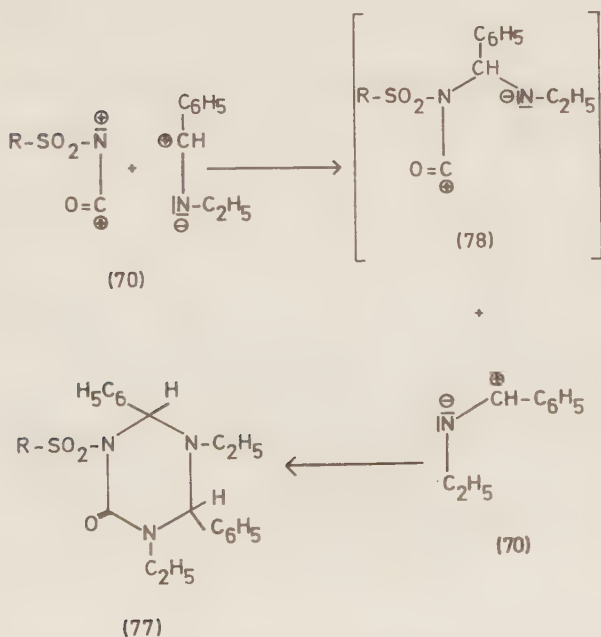


(76)

Anschließend wurde auch das Reaktionsverhalten von Benzolsulfonyl-isocyanat und seinen Derivaten gegenüber Benzaläthylemin untersucht. Auf Grund der Analyse sowie der Molekulargewichtsbestimmung der erhaltenen Verbindung mußte im Gegensatz zu den vorhergehenden Beispielen

41) J.Goerdeler u. H.Schenk, Chem.Ber. 98, 3831 (1965)

eine Umsetzung von 2 Molen Benzaläthylamin mit 1 Mol Benzolsulfonyl-isocyanat stattgefunden haben. Die Bildung eines Vierringes war demnach nicht eingetreten, sondern das intermediäre Zwischenprodukt mußte mit einem weiteren Mol Schiff'scher Base zu (77) reagiert haben, wobei nachfolgender Reaktionsablauf anzunehmen ist.



77a R=C₆H₅-

b R=p-CH₃-C₆H₄

c R=p-Cl-C₆H₄

Das als 1,2-Dipol vorliegende Sulfonyl-isocyanat wird sich möglicherweise zunächst an das Benzaläthylamin addieren (78). Das Zwischenprodukt (78) reagiert sicherlich anschließend mit einem weiteren Mol Schiff'scher Base und es entsteht der energetisch begünstigtere Sechsering (77).

Dieses aus Benzolsulfonyl-isocyanat und Benzaläthylamin erhaltene 1,3-Diäthyl-5-benzolsulfonyl-2,4-diphenyl-hexahydro-triazinon-(6) (77a) bildete farblose Kristalle, die bei 115-116°C schmolzen. Im IR-Spektrum von (77a) lag die Carbonylbande bei 5,93 μ (1686 cm^{-1}). Die SO_2 -Absorptionsbanden traten bei 7,37 μ (1357 cm^{-1}) und 8,46 μ (1182 cm^{-1}) auf.

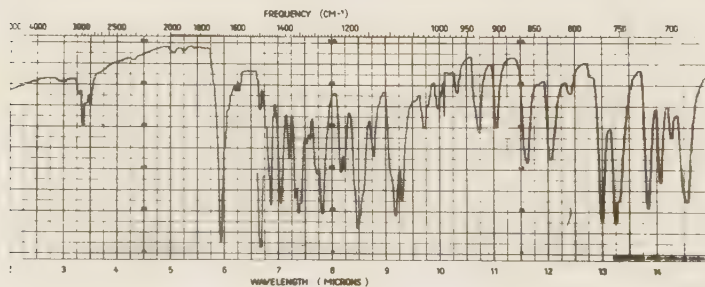


Abb. 9

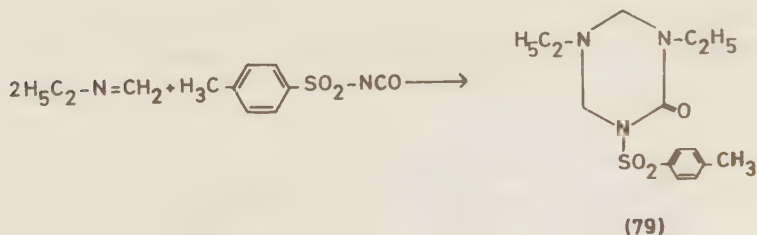
IR-Spektrum des 1,3-Diäthyl-5-benzolsulfonyl-2,4-diphenyl-hexahydro-triazinon-(6) (77a) (KBr -Pressling, cm^{-1})

Tabelle 2 IR-Spektren (KBr, cm^{-1}) der Hexahydro-tri-
azinone (77)

	R	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{SO_2}
77a	C_6H_5-	1686	1357, 1182
b	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$	1681	1350, 1170
c	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	1681	1351, 1170

Alle vorstehend genannten Verbindungen aus Isocyanaten und Benzaläthylamin lassen sich unter Feuchtigkeitsschluß unverändert aufbewahren.

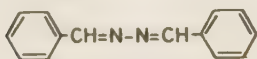
Die beschriebenen Befunde stehen in Einklang mit den vor wenigen Wochen bekannt gewordenen Untersuchungen von W. Bartmann⁴²⁾, derzufolge bei der Umsetzung beispielsweise von N-Methylen-äthylamin mit p-Toluolsulfonylisocyanat zu (79) ebenfalls eine Reaktion im Verhältnis 2:1 eingetreten war.



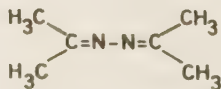
42) W. Bartmann, Chem. Ber. 100, 2938 (1967)

Diese Feststellung entspricht dem von Clemens und Emmons³⁹⁾ bei gleichartigen Untersuchungen mit Phenyl-isocyanat beobachteten Ergebnis. Weitere Untersuchungen von Bartmann führten außerdem zu der Erkenntnis, daß eine Umsetzung zwischen Schiff'scher Base und Sulfonylisocyanaten auch im Verhältnis 1:2 eintreten konnte, falls in den Schiff'schen Basen $R-CH=N-R'$ für R und R' aromatische Reste eingesetzt wurden, die keine zusätzlich elektronenanziehenden Gruppen besaßen. Analoge Umsetzungen zwischen Schiff'schen Basen und Phenyl-isocyanat waren schon von Lange³⁸⁾ durchgeführt worden. Darüber hinaus beobachtete Bartmann, daß bei der Reaktion der Schiff'schen Basen mit Sulfonylisocyanaten gewisse Grenzfälle existieren, in denen eine Umsetzung im Verhältnis 1:2 oder 2:1 durch Regelung der Konzentrationsverhältnisse der Reaktanten in der gewünschten Richtung erzielt werden konnten.

Im Verlauf der weiteren Untersuchungen über Cycloadditionen der Isocyanate wurden Reaktanten gewählt, die noch eine weitere C=N-Bindung im Molekül enthielten. Als genügend reaktionsfähig erwiesen sich Dibenzalazin (80) und Dimethylketazin (81).

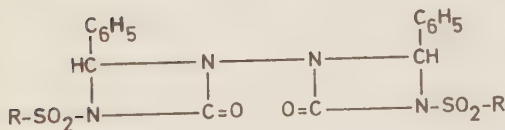


(80)

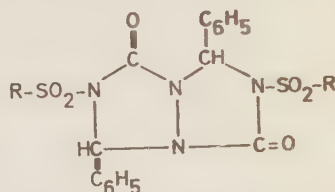


(81)

Bei der Zugabe von Benzolsulfonyl-isocyanat zu einer Lösung des Dibenzalazins in wasserfreiem Äther konnte keine Reaktion beobachtet werden; eine geringe Kristallbildung erfolgte erst nach mehrstündigem Stehen. Dagegen ließen sich gute Ausbeuten erzielen, indem die Reaktanten in wasserfreiem Benzol fünf Stunden auf Rückflußtemperatur erhitzt wurden. Nach der Elementaranalyse hatten 2 Mole Benzolsulfonyl-isocyanat mit 1 Mol Dibenzalazin reagiert und es waren für das Reaktionsprodukt zunächst zwei Strukturen in Betracht zu ziehen, nämlich (82) und (83).



(82)



(83)

- 83 a $\text{R} = \text{C}_6\text{H}_5\text{-}$
 b $\text{R} = \text{p-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4\text{-}$
 c $\text{R} = \text{p-Cl-C}_6\text{H}_4\text{-}$

Die Struktur (82) kann auf Grund der Lage der Carbonylbande im langwelligen Bereich des IR-Spektrums ($5,7 \mu$, 1754 cm^{-1}) ausgeschlossen werden, da - wie schon erwähnt - die CO-Absorptionsbanden in Vierringen bei kürzeren Wellenlängen liegen. Außerdem konnte aus dem Herstellungs-

verfahren- längeres Erhitzen in Benzol - auf eine gewisse Stabilität der Verbindung geschlossen werden, die Vier- ringe zumeist nicht in diesem Maße besitzen. Demnach war bei der Umsetzung ein 1,5-Dibenzyl-triazolo-2,6-di - benzolsulfonyl-triazolon-(3,7) der Struktur (83) ent- standen. Die Verbindung (83) bildete farblose Kristalle vom Schmelzpunkt $176-177^{\circ}\text{C}$. Zu dem gleichen Ergebnis hatten die vor wenigen Wochen beschriebenen Untersuchungen von W.Bertmann⁴²⁾ über Reaktionen von Sulfonylisocyanaten mit CN-Doppelbindung geführt.

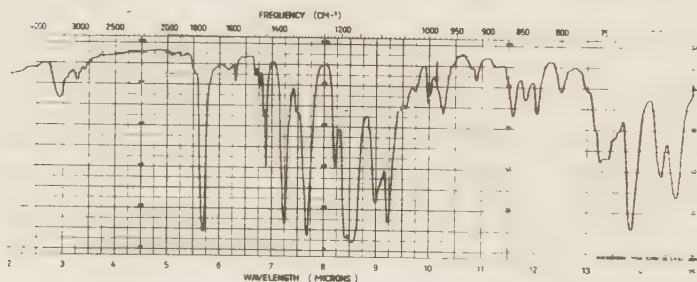


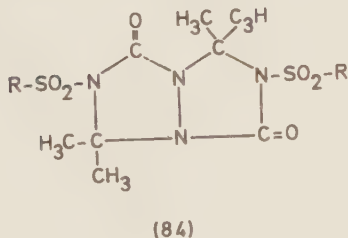
Abb. 10

IR-Spektrum des 1,5-Dibenzyl-triazolo-2,6-dibenzolsul- fonyl-triazolons-(3,7) (83a) (KBr , cm^{-1})

Tabelle 8 IR-Spektren der Triazolo-triazolone (83)(KBr , cm^{-1})

	R	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{SO_2}
83a	C_6H_5-	1754	1302, 1171
b	$\text{p-CH}_3-\text{C}_6\text{H}_4-$	1764	1312, 1170
c	$\text{p-Cl-C}_6\text{H}_4-$	1754	1299, 1176

Anschließend wurden die Untersuchungen auf das Reaktionsverhalten des Benzolsulfonyl-isocyanats und seiner Derivate gegenüber Dimethylketazin ausgedehnt. Bei der Zugabe von Benzolsulfonyl-isocyanat zu dem in wasserfreiem Äther gelösten Dimethylketazin unter Rühren und Eis-Kühlung schieden sich rasch farblose Kristalle ab, deren Elementaranalyse die erwartete Zusammensetzung im Verhältnis 2:1 bestätigte. Auf Grund der gleichartigen, vorstehend beschriebenen IR-spektroskopischen Befunde lag der erhaltenen Verbindung die Struktur eines 1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-dibenzolsulfonyl-triazolon-(3,7)-Ringes (84a) zugrunde.



84a R=C₆H₅-

b R=p-CH₃-C₆H₄-

c R=p-Cl-C₆H₄

(84a) bildete farblose Kristalle vom Schmelzpunkt 129-130°C. Versuche, die Verbindung umzukristallisieren, misslangen, da hierbei eine gewisse Zersetzung beobachtet wurde. Die Lage der C=O- und SO₂-Banden von (84) und seiner Derivate sind der Tabelle zu entnehmen.

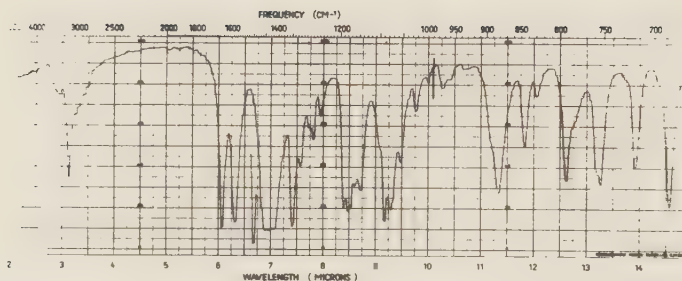


Abb.11

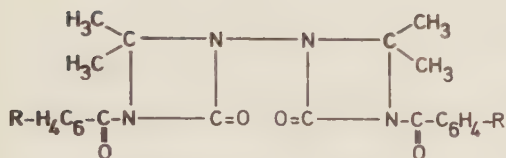
IR-Spektrum von 1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-dibenzolsulfonyl-triazolon-(3,7) (84a) (KBr-Pressling, cm^{-1})

Tabelle 9 IR-Spektren (KBr , cm^{-1}) der Triazolo-triazolone (84)

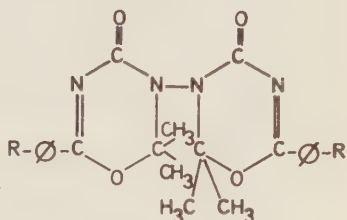
	R	$\nu_{\text{C=O}}$	ν_{SO_2}
84a	C_6H_5-	1650	1350, 1179
b	$p\text{-CH}_3\text{-C}_6\text{H}_4-$	1653	1342, 1167
c	$p\text{-Cl-C}_6\text{H}_4-$	1639	1348, 1171

Nun wurde auch das Reaktionsverhalten von Benzoyl-isocyanat gegenüber Dimethylketazin in die Untersuchung einbezogen. Die beiden Komponenten setzten sich in wasserfreiem Äther in schwach exothermer Reaktion zu farblosen Kristallen vom Schmelzpunkt $158\text{--}159^\circ\text{C}$ (Zers.) um. Nach der Elementaranalyse hatten ebenfalls 2 Mole

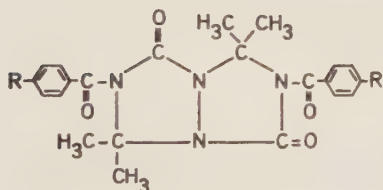
Isocyanat mit 1 Mol der bifunktionellen Schiff'schen Base reagiert. Hier waren zunächst drei Strukturen in Betracht zu ziehen, nämlich (85), (86) sowie (87).



(85)



(86)



(87)

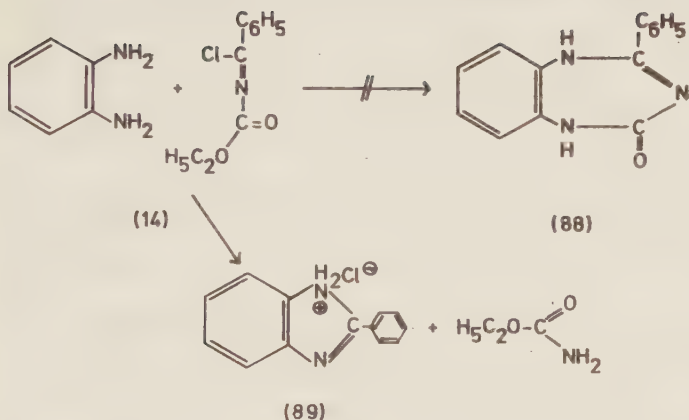
- 87a R = H
 b R = p-CH₃-
 c R = p-Cl-

Ein Vierringsystem (85) ließ sich auch hier wieder auf Grund der Lage der Carbonylabsorptionsbanden der erhaltenen Substanz sowie der Derivate (5,63-5,92 μ bzw. 1748-1689 cm^{-1}) ausschließen. Daneben musste das Entstehen eines Sechsrings (86) in Erwägung gezogen werden, da - wie schon erwähnt - Benzoyl-isocyanat als 1,4-Dipol reagieren kann und ein solches Verhalten bereits bei der Umsetzung von Benzoyl-isocyanat mit Benzaläthylamin

beobachtet worden war. Während jedoch im IR-Spektrum des dabei erhaltenen 2,6-Diphenyl-3-äthyl-2,3-dihydro-oxadiazinons-(4) (75) eine der C=N-Schwingung zuzuordnende Absorptionsbande aufgetreten war, fehlte eine solche im Spektrum der erhaltenen Substanz. Demnach musste hierbei in Analogie zum bereits beschriebenen Reaktionsverhalten der Sulfonylisocyanate ein 1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-dibenzoyl-triazolon-(3,7) (87) entstanden sein. Beim Versuch, von der in wasserfreiem Methylenchlorid gelösten Verbindung (87) ein IR-Spektrum aufzunehmen, konnte man beobachten, daß sich die Substanz in der Lösung veränderte, so daß ein Umkristallisieren von (87) und seiner Derivate nicht möglich war.

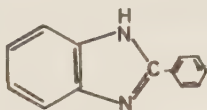
2.9. Versuche zur Darstellung verschiedener Heterocyclen aus Acylisocyanatderivaten und entsprechenden Reaktanten.

Nachdem verschiedene Heterocyclen durch Cycloadditionen von Isocyanaten an Schiff'sche Basen erhalten worden waren, lag es nahe, aus den beschriebenen N-Alkoxy-carbonyl-imidchloriden (14) und geeigneten Reaktanten, beispielweise o-Phenylendiamin, siebengliedrige Benzo-triazepinon-Ringe (88) aufzubauen. Zu diesem Zweck wurde o-Phenylendiamin unter leichtem Erwärmen in



wasserfreiem Toluol gelöst, die äquivalente Menge N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-phenyl-methylenamid (14a) zugegeben und anschließend unter Rühren eine Stunde auf Rückfluß erhitzt. Das nach dem Abdestillieren des Toluols zurückbleibende Hydrochlorid (89) wurde getrocknet, danach in etwa einem Liter Wasser von 30°C gelöst und ein geringer Überschuss an Triäthylamin hinzugefügt. Die sich abscheidende Base (90) wurde abgenutscht und nach dem Trocknen aus Acetonitril umkristallisiert. Die erhaltenen farblosen Nadeln schmolzen bei $296-297^\circ\text{C}$. Eine entsprechende Umsetzung mit N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-p-chlorphenyl-methylenamid (14d) lieferte farblose Nadeln vom Schmelzpunkt $280-282^\circ\text{C}$ (aus Acetonitril). Die nähere Untersuchung ergab jedoch, daß nicht ein Benzotriazepinon-Derivat entstanden war,

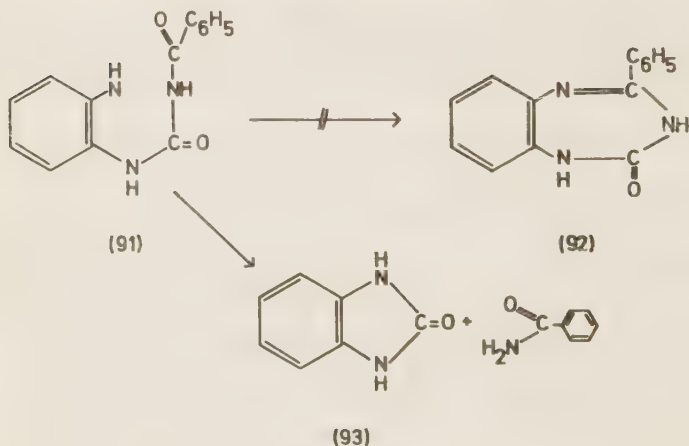
sondern 2-Phenyl-benzimidazol (90), wie durch unabhängige



(90)

Synthese dieser Verbindung nach Japp und Meldrum⁴³⁾ gezeigt werden konnte.

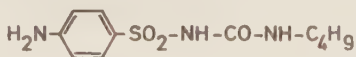
Der misslungene Versuch, ein Benzotriazepinon-Derivat auf dem oben geschilderten Weg herzustellen, führte zu der Überlegung, die Verbindung (92) aus N-(o-Aminobenzol)-N'-benzoyl-harnstoff (91) zu gewinnen. Die Substanz (91) läßt sich leicht aus äquivalenten Mengen o-Phenylendiamin und Benzoyl-isocyanat darstellen.



43) F.R.Japp u. A.N.Meldrum, J.chem.Soc.(London) 25, 1043, (1899)

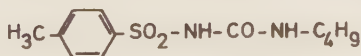
Zu diesem Zweck erhitzte man (91) 45 Min. in schwach siedendem Diphenyläther; die beim Abkühlen ausfallenden Kristalle wurden abgenutscht, mit wenig Äther gewaschen und aus Methanol umkristallisiert. Die erhaltenen gelblich-weißen, schuppenförmigen Kristalle schmolzen bei 320-321°C. Die Elementaranalyse deutete jedoch auf die Bildung von 2-Oxy-benzimidazol bzw. N,N'-o-Phenylharnstoff (93) hin, wobei 1 Mol Benzamid abgespalten worden war. Nach O.Kym⁴⁴⁾ konnte die Substanz (93) aus salzsaurem o-Phenylendiamin und Harnstoff ebenfalls gewonnen werden. Die auf verschiedenen Wegen erhaltenen Verbindungen zeigten denselben Verlauf der IR-Spektren.

In der pharmazeutischen Chemie haben Sulfonamidderivate als Chemotherapeutika, orale Antidiabetica etc. große Bedeutung erlangt. Orale Antidiabetica sind meist Sulfonylharnstoffderivate, wie beispielweise Carbutamid (94) (Invenol^R, Nadisan^R)



(94)

oder Tolbutamid (95) (Artosin^R, Rastinon^R)

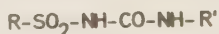


(95)

44) O.Kym, J.pr.(2), 75, 323 (1907)

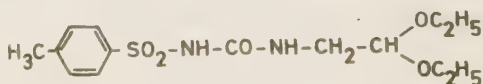
In diesem Zusammenhang werden aus Benzolsulfonyl-isocyanaten und Aminen, die weitere reaktionsfähige Gruppen im Molekül enthalten, beispielweise Aminoacetaldehyd-diäthylacetal, neuartige Sulfonylharastoffderivate aufgebaut, die möglicherweise ebenfalls blutzuckersenkende Wirkung haben könnten.

Hökfelt und Jönsson⁴⁵⁾ hatten nämlich im Rahmen ihrer Untersuchungen über hypoglykämisch wirkende Sulfonyl-harnstoffe festgestellt, daß ein derartiger Effekt an den spezifisch gebauten Mittelteil der Verbindung (96) gebunden ist;



(96)

sie fanden weiter, daß die Endgruppen R und R' innerhalb weiter Grenzen ohne Beeinträchtigung der speziellen Wirksamkeit variiert werden konnten. Der aus p-Toluolsulfonyl-isocyanat und Aminoacetaldehyd-diäthylacetal erhältliche N-p-Tolylsulfonyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylenharnstoff (97) erfüllt in seiner Grundstruktur die von

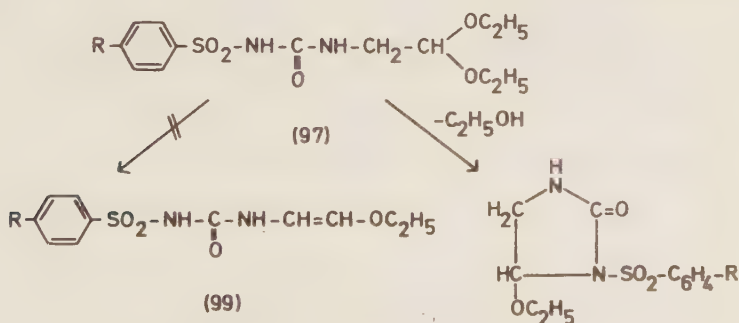


(97)

45) B.Hökfelt u. A.Jönsson, J.med.pharmac.Chem.2,247 (1962)

Höckfelt und Jönsson gefundene Bedingung für eine Wirksamkeit als orales Antidiabetikum.

Das Sulfonylharnstoffderivat (97) sollte außerdem noch in eine heterocyclische Ringverbindung (98) übergeführt werden. Zu diesem Zweck wurde (97) in wasserfreiem Toluol unter Rühren auf 115-120°C erhitzt. Nach dem Abdestillieren des Toluols blieb eine bräunliche Masse zurück, die auf einem Tonteller zu farblosen Kristallen eintrocknete. Nach dem Umkristallisieren aus Essigester schmolzen sie bei 177-178°C. Der Elementaranalyse sowie der Molekulargewichtsbestimmung zufolge war eine Verbindung entstanden, die 1 Mol Äthanol weniger enthielt als die Ausgangssubstanz. Es waren daher zwei Substanzen zu diskutieren: 1.) 3-Benzol-sulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinon- (2) (98), 2.) N-(Benzol-sulfonyl)-N'-(äthoxyvinyl)-harnstoff (99).



98a R = H

b R = p-CH₃-

c R = p-Cl-

Das IR-Spektrum der Verbindung enthielt keine für die C=C-Gruppierung charakteristische Absorptionsbande. Auch die Einwirkung von Brom auf das Enamid nach der Methode von Böhme und Berg⁴⁶⁾ ergab keine Hinweise auf das Vorliegen der Verbindung des Typs (99). Die Gehaltsbestimmung solcher Enamide beruht nämlich auf der quantitativen Erfassung des an die C=C-Doppelbindung von Enamiden angelagerten Broms und nachfolgenden Titration des entstandenen Bromwasserstoffs. Die Ergebnisse dieser Untersuchungen zeigten, daß die Verbindung (99) auszuschliessen war.

Die IR-Spektren des 3-Benzolsulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinons-(2) (98) und seiner Derivate zeigten im Bereich von $3,03\text{--}3,10\ \mu$ ($3300\text{--}3226\ \text{cm}^{-1}$) eine Absorptionsbande, die auf die NH-Gruppierung zurückzuführen war. Die Säureamidbande, bzw. Amidbande I, war zumeist gespalten und trat zwischen $5,67$ und $5,82\ \mu$ ($1764\text{--}1718\ \text{cm}^{-1}$) auf; daneben erschienen bei $7,68\text{--}7,71\ \mu$ ($1302\text{--}1297\ \text{cm}^{-1}$) und bei $8,50\text{--}8,54\ \mu$ ($1176\text{--}1171\ \text{cm}^{-1}$) die Absorptionsbanden der SO_2 -Gruppe.

46) H.Böhme u. G.Berg, Chem.Ber.99, 2127 (1966)

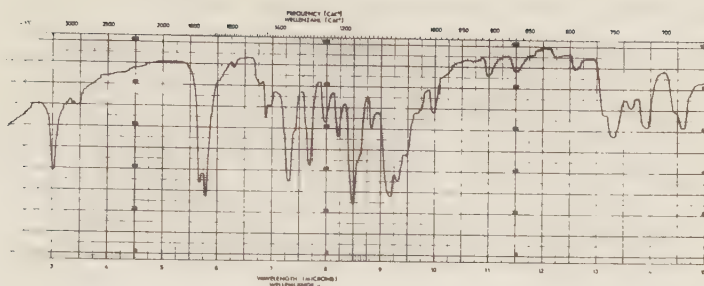


Abb.12

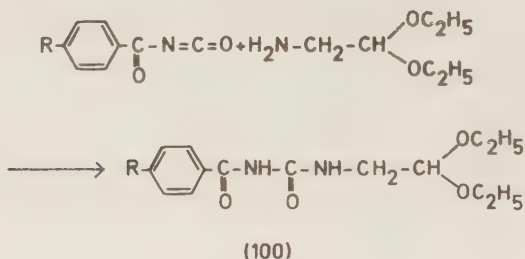
IR-Spektrum (KBr, cm^{-1}) von 3-Benzolsulfonyl-4-äthoxyimidazolidinon-(2) (98a)

Tabelle 10 IR-Spektran (KBr , cm^{-1}) der 3-Arylsulfonyl-4-äthoxyimidazolidinone-(2) (98)

	R	Amidbande I	ν_{SO_2}
98a	H	1764, 1727	1299, 1176
b	p-CH ₃ -	1748, 1721	1302, 1174
c	p-Cl-	1739	1302, 1171

Es war hingegen nicht gelungen, durch Erhitzen der aus Acyl-isocyanaten und Aminoacetaldehyd-diäthylacetal zugänglichen Reaktionsprodukte analoge Imidazolidinonderivate zu erhalten. Trotz zahlreicher Veränderungen der Reaktionsbedingungen konnten stets nur die entsprechenden Harnstoffderivate isoliert werden, beispiel-

weise N-Benzoyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoff (100).

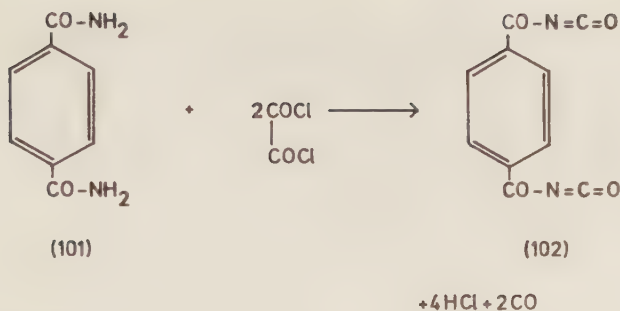


- 100a R = H
 b R = p-CH₃-
 c R = p-Cl-

2.10. Darstellung von Terephthaloyl-diisocyanat und Untersuchung seines Reaktionsverhaltens.

Wie schon in Kapitel 2.8. erwähnt wurde, reagierten Acyl-isocyanate unter 1,4-dipolarer Cycloaddition beispielweise mit Isonitrilen, wobei 5-Imino-oxazolone-(4)-Derivate entstanden. Es erschien naheliegend, derartige Reaktionen auch an bifunktionellen Acyl-isocyanaten zu studieren. Benzoyl-isocyanat ist durch Einwirkung eines geringen Überschusses von Oxalylchlorid⁴⁷⁾ auf Benzamid zu erhalten; in Analogie dazu sollte deshalb aus Oxalylchlorid und Terephthalsäurediamid (101) das entsprechende Terephthaloyl-diisocyanat (102) zu erhalten sein.

47) A.J.Speziale u. L.R.Smith, J. org. Chem. 27,3742 (1962)
 A.J.Speziale u. L.R.Smith, J. org. Chem. 28,1805 (1963)



Während sich jedoch Oxalylchlorid mit Benzamid in wasserfreiem Methylenchlorid innerhalb von ca fünf Stunden vollständig umgesetzt, reagierte das Oxalylchlorid mit Terephthalsäurediamid nur äußerst langsam. Erst bei Verwendung von wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff als Lösungsmittel und eines dreifachen Überschusses von Oxalylchlorid gelang es, nach achttägigem ununterbrochenem Erhitzen der Mischung auf Rückflußtemperatur, das Terephthaloyl-diisocyanat in Form farbloser, stark feuchtigkeitsempfindlicher Kristalle vom Schmelzpunkt 100-102°C zu erhalten. Zur Aufnahme eines IR-Spektrums wurde von einer Probe des Diisocyanats das überschüssige Oxalylchlorid und der Tetrachlorkohlenstoff im Wasserstrahlvakuum entfernt und die Kristalle in wasserfreiem Tetrahydrofuran gelöst. Die für Isocyanate typische Absorptionsbande lag bei 4,49 μ (2227 cm^{-1}), die C=O-Bande trat bei 5,85 μ (1709 cm^{-1}) auf.

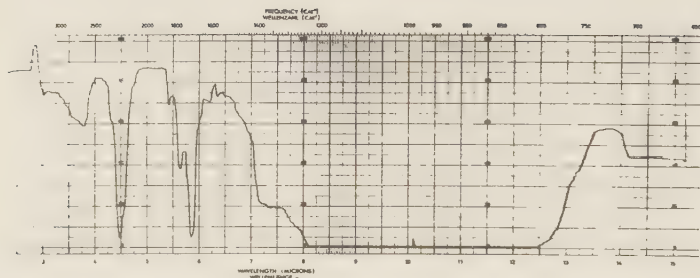
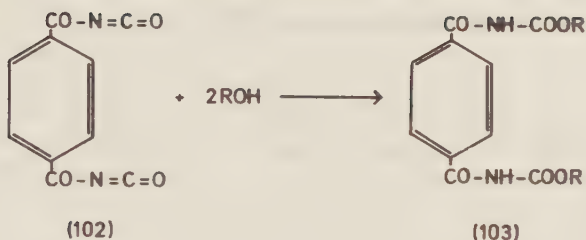


Abb. 13

IR-Spektrum von Terephthaloyldiisocyanat (102)
(Lösung in THF, cm^{-1})

Zur weiteren Sicherung der Eigenschaften des Terephthaloyldiisocyanats wurde mit diesem eine Reihe chemischer Reaktionen durchgeführt. Von der in Tetrachlorkohlenstoff und überschüssigem Oxalylchlorid suspendierten Verbindung wurden die flüssigen Anteile durch Destillation im Wasserstrahlvakuum entfernt und nach rascher Lösung des Diisocyanats in wasserfreiem Tetrahydrofuran mit der äquivalenten Menge der Reaktanten versetzt. Die dabei erhaltenen kristallinen Reaktionsprodukte zeichneten sich durch hohe Schmelz- bzw. Zersetzungspunkte aus und konnten nur aus reichlichen Mengen der angegebenen Lösungsmittel umkristallisiert werden. Terephthaloyldiisocyanat reagierte mit Alkoholen zu bifunktionellen Acyl-urethanen (103).



Im IR-Spektrum traten deren NH-Absorptionsbanden im Bereich von $3,05\text{--}3,1 \mu$ ($3279\text{--}3226 \text{ cm}^{-1}$) und die C=O-Bande befand sich in den Grenzen von $5,60\text{--}5,68 \mu$ ($1786\text{--}1761 \text{ cm}^{-1}$).

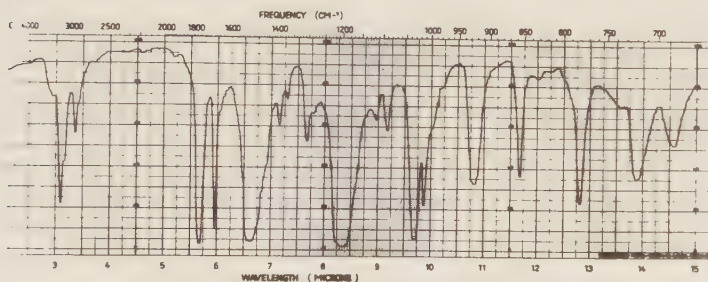


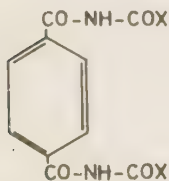
Abb. 14

IR-Spektrum (KBr, cm^{-1}) von Terephthaloyl-bis-(carbamid-säure-äthylester) (103b)

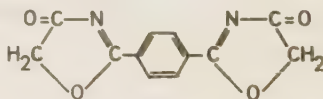
Tabelle 11 IR-Spektren (KBr, cm^{-1}) der Terephthaloyl-bis-(carbamidsäureester) (103)

	R	ν_{NH}	Amid- bande I	$\nu_{\text{C=O}}$
103a	CH_3-	3226	1684	1773
b	C_2H_5-	3226	1681	1761
c	$n\text{-C}_3\text{H}_7-$	3268	1695	1786
d	$\text{CH}_3\text{O}-(\text{CH}_2)_2-$	3279	1686	1770
e	C_6H_5-	3257	1704	1786

Weiterhin wurden bei der Umsetzung von Terephthaloyl-diisocyanat mit Thiophenol der Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-thiophenylester) (104) gewonnen, mit Aminoacetaldehyd-diäthylacetal entstand (105), mit Phenylhydrazin (106), mit benzolischer Stickstoffwasserstoffsäure (107) und mit einer ätherischen Diazomethanlösung unter 1,4-Cycloaddition sowie Abspaltung von 1 Mol N_2 das 1,4-Bis-(4-oxo- Δ^2 -oxazolinyl-(2))-benzol (108).



(104-107)



(108)

Tabelle 12 IR-Spektren ($\text{KBr}, \text{cm}^{-1}$) der Terephthaloyl-
bis-(carbamidsäureverbindungen) (104-107)

Nr.	X	ν_{NH}	Amid- bande I	$\nu_{\text{C=O}}$
104	$-\text{SC}_6\text{H}_5$	3247	1647	1704 (C=S)
105	$-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$	3311	1681	1704
106	$-\text{NH}-\text{NH}-\text{C}_6\text{H}_5$	3279	1656	1672
107	$-\text{N}_3$	3247	1686	1748

Die Verbindung (107) zeigte außerdem im IR-Spektrum bei $4,6 \mu$ (2174 cm^{-1}) eine ausgeprägte Bande, die der Azid-Gruppe zuzuordnen war. Die einzige heterocyclische Ringverbindung dieser Reihe, das Oxazol-Derivat (108) wies eine C=O -Absorptionsbande bei $5,62 \mu$ (1779 cm^{-1}) auf, die der C=N -Schwingung zuzurechnende Absorptionskurve lag bei $6,38 \mu$ (1567 cm^{-1}).

3. Zusammenfassung

1. N-Äthoxycarbonyl-benzonitrilium-hexachloroantimonate sind durch Umsetzung von N-Alkoxycarbonyl-imidchloriden mit äquivalenten Mengen SbCl_5 darstellbar. Die Konstitution dieser Nitriliumsalze wird durch unabhängige Synthese aus Benzonitril, SbCl_5 sowie Chlorameisensäure-äthylester gesichert. Die als Ausgangsprodukte verwendeten N-Alkoxycarbonyl-imidchloride sind durch Umsetzung entsprechender, am Stickstoff substituierter Carbonsäureamide mit PCl_5 zugänglich. Weitere Nitriliumsalze werden aus N-Acyl-isocyanid-dichloriden sowie dem N-(C-Chlor-S-chlormercapto-methylen)-benzamid erhalten. Aus den bisher untersuchten N-Sulfonylisocyanid-dichloriden lassen sich dagegen mit SbCl_5 keine Nitriliumsalze gewinnen; die chemischen Bindungsverhältnisse in den entstandenen Addukten werden diskutiert. Bei der Umsetzung von N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-toluol-sulfonamid mit SbCl_5 wird ersteres gespalten; p-Toluol-sulfochlorid und eine Verbindung aus Methylrhodanid und SbCl_5 lassen sich isolieren.

2. Aus N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzamiden können durch Umsetzung mit Sulfurylchlorid C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamide gewonnen werden. Letztere ergeben mit Aminen C-Äthylmercapto-C-amino-methylen-benzamide, dagegen erhält man aus ihnen mit SbCl_5

keine Nitriliumsalze, sondern Addukte, aus denen sich durch Zugabe von α -halogenierten Carbonsäureestern Sulfoniumsalze gewinnen lassen. Die Struktur des C-Chlor-N-benzoyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonylmethyl-sulfonium-hexachloroantimonats wird durch Abbau zum N-Benzoyl-thiocarbamidsäure-S-äthylester sichergestellt.

3. Das verschiedene Reaktionsverhalten von Acyl- und Sulfonyl-isocyanaten gegenüber Schiff'schen Basen sowie Aldazinen und Ketazinen wird untersucht. Benzoyl-isocyanate reagieren als 1,4-Dipol mit Benzaläthylamin im Verhältnis 1:1 zu 2,6-Diaryl-3-äthyl-2,3-dihydro-oxadiazinonen-(4), während sich Benzolsulfonyl-isocyanat und seine Derivate mit Benzaläthylamin dagegen im Verhältnis 1:2 umsetzen, wobei Hexahydro-triazinone-(6) gebildet werden. Weiterhin entstehen aus Benzolsulfonyl-isocyanat einschließlich der Derivate mit Aldazinen sowie Ketazinen unter Umsetzung im Verhältnis 2:1 die Triazolo-triazolone-(3,7).

4. Die Möglichkeit zur Bildung von Benzotriazepinonen durch Umsetzung von o-Phenylendiamin und N-Alkoxy-carbonyl-imidchloriden wird untersucht; das erhaltene Produkt kann als 2-Phenyl-benzimidazol identifiziert werden. Desgleichen wird versucht, aus N-(o-Aminobenzol)-N'-benzoyl-harnstoff zu einem Benzotriazepinon-Ring

zu gelangen; bei der erhaltenen Verbindung handelt es sich jedoch um N,N'-o-Phenylen-harnstoff. Aus Benzolsulfonyl-isocyanaten und Aminoacetaldehyd-diäthylacetal werden die entsprechenden N-Benzolsulfonyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoffe erhalten, die blutzucker-senkende Eigenschaften besitzen dürften. Durch Cyclisierung entstehen daraus 3-Arylsulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinone-(2), während bei entsprechenden Versuchen mit Acyl-isocyanaten die Reaktion auf der Stufe des Harnstoffderivats stehen bleibt.

5. Weiterhin wird die Darstellung des Terephthaloyl-diisocyanats beschrieben; die Konstitution desselben läßt sich IR-spektroskopisch sowie durch Umsetzung mit Alkoholen, Aminen, Phenolen und Diazomethan beweisen. Es wird die Verwendungsmöglichkeit des Terephthaloyl-diisocyanats zur Synthese bifunktioneller Heterocyclen gezeigt.

P r a k t i s c h e r T e i l

Allgemeine Bemerkungen:

Die Schmelzpunkte bestimmte man im Linström- und Opfer-schaum-gerät; sie sind nicht korrigiert. IR-Spektren wurden mit dem Photometer 221 und im Falle der Nitriliumsalze (3) und (36a) mit dem Photometer 457 von Perkin-Elmer aufgenommen. C-, H- sowie N-Analysen wurden mit dem Mikroautomaten von Heraeus und Coleman ermittelt.

Die Isolierung der Nitriliumsalze wurde in einer von Herrn Professor Dr.Dr.h.c. H. Böhme entwickelten, sorgfältig getrockneten Schliffapparatur durchgeführt, mit der man das Absaugen, Reinigen und Trocknen der Reaktionsprodukte unter trockenem Stickstoff vornehmen konnte. Filtrate sowie Niederschläge ließen sich damit ohne Zutritt der Aussenluft in andere Gefäße überführen. Die verwendeten Lösungsmittel wurden stets sorgfältig getrocknet, durch Destillation gereinigt und - falls zulässig - über Natrium aufbewahrt.

Die Gehaltsbestimmung der Nitrilium- und Sulfoniumsalze, Sb- sowie Cl-Gehalt, wurde in der Weise durchgeführt, daß die Salze in 100 ml 2%ige Natronlauge eingewogen und 15 Min. zum Sieden erhitzt wurden.

a) Zur Sb-Bestimmung⁴⁸⁾ versetzte man anschließend mit 5 ml konzentrierter HCl, fügte 1 g KBr zu sowie 20 ml

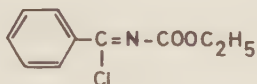
48) O.Müller, Praktikum der quantitativen chemischen Analyse, 6.Auflage, S.Hirzel Verlag, Leipzig (1962)

schweflige Säure und verkochte danach das SO_2 vollständig. Nach der Zugabe von NaHCO_3 bis zur neutralen Reaktion wurde in der kalten Lösung das Antimon mit 0,1n-Jodlösung bestimmt (5 ml 0,1%ige Stärkelösung als Indikator).

b) Das Chlorid wurde in einer mit HNO_3 angesäuerten Probe nach Volhard in der Modifikation von J.R.Caldwell und H.V.Moyer⁴⁹⁾ bestimmt. Bezüglich der Sulfoniumsalze vgl. A.Lüttringhaus und Mitarbeiter⁵⁰⁾.

-
- 49) J.R.Caldwell u. H.V.Moyer, (Ind. and Energ. Chemistry 1935 S.38)
50) A.Lüttringhaus, J.Kimmig, H.Machatzke u. M.Jänner, Arzneimittel-Forsch. 9, 752 (1959)

N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-phenyl-methylenamid (14a)



9,65 g (50 mmol) N-Benzoyl-äthylurethan werden in einem mit Rührer, Rückflußkühler und aufgesetztem CaCl_2 -Rohr versehenen Dreihalskolben in 50 ml wasserfreien Toluol suspendiert und unter Kühlung mit 10,4 g (50 mmol) PCl_5 versetzt. Anschließend läßt man die Reaktanten bei 0° so lange aufeinander wirken, bis die HCl-Entwicklung beendet ist und sich keine feste Substanz im Reaktionskolben mehr befindet. Nach Entfernung des Lösungsmittels wird das zurückbleibende Öl fraktioniert destilliert.

Sdp._{0,05} $100-103^\circ$

Ausbeute: 7,7 g (73% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNO}_2$ - (211,6)

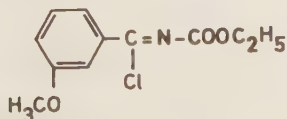
3,512 mg Substanz: 7,247 mg CO_2 und 1,404 mg H_2O

3,894 mg Substanz: 0,238 ml N_2 bei $27,5^\circ$ und 727,5 Torr.

Ber.: C 56,81 H 4,76 N 6,62

Gef.: C 56,31 H 4,47 N 6,65

N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-m-methoxyphenyl-methylenamid (14b)



11,15 g (50 mMol) *m*-Methoxybenzoyl-äthylurethan werden mit 10,4 g (50 mMol) PCl_5 umgesetzt analog (14a).

Sdp._{0,03} 110-112°

Ausbeute: 6,4 g (53% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$ (241,7)

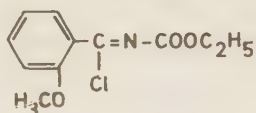
3,978 mg Substanz: 7,972 mg SO_2 und 1,706 mg H_2O .

2,584 mg Substanz: 0,153 ml N_2 bei 27,6° und 725 Torr.

Ber.: C 54,66 H 5,01 N 5,80

Gef.: C 54,69 H 4,80 N 6,41

N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-o-methoxyphenyl-methylenamid (14c)



11,15 g (50 mMol) *o*-Methoxybenzoyl-äthylurethan werden mit 10,4 g (0,05 Mol) PCl_5 umgesetzt analog (14a).

Sdp._{0,02} 115-117°

Ausbeute: 7,0 g (58% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNO}_3$ (241,7)

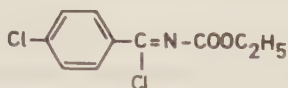
3,474 mg Substanz : 6,999 mg CO_2 und 1,524 mg H_2O .

3,237 mg Substanz : 0,181 ml N_2 bei 28,7° und 731,5 Torr.

Ber.: C 54,66 H 5,01 N 5,80

Gef.: C 54,98 H 4,91 N 6,08

N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-p-chlorphenyl-methylenamid (14a)



11,25 g (50 mmol) N-p-Chlorbenzoyl-äthylurethan werden mit 10,4 g (50 mmol) PCl_5 umgesetzt analog (14a).

Sdp._{0,05} 105-108°

Ausbeute: 7,8 g (63% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_2\text{NO}_2$ (246,1)

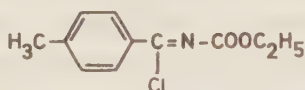
4,973 mg Substanz: 8,545 mg CO_2 und 1,628 mg H_2O .

4,912 mg Substanz: 0,268 ml N_2 bei 27,8° und 724,5 Torr.

Ber.: C 48,80 H 3,69 N 5,69

Gef.: C 47,89 H 3,66 N 5,90

N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-p-methylphenyl-methylenamid (14e)



10,35 g (50 mmol) p-Toloyl-äthylurethan werden mit 10,04 g (50 mmol) PCl_5 umgesetzt analog (14a).

Sdp._{0,05} 125-127°

Ausbeute: 5,4 g (48% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{ClNO}_2$ (225,7)

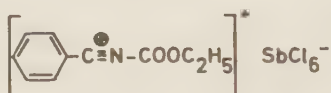
4,690 mg Substanz: 10,043 mg CO_2 und 2,468 mg H_2O

5,932 mg Substanz: 0,358 ml N_2 bei 28,9° und 731,5 Torr.

Ber.: C 58,54 H 5,36 N 6,21

Gef.: C 58,43 H 5,89 N 6,56

N-Äthoxycarbonyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (36a)



a) Aus N-Äthoxycarbonyl-imidchlorid und Antimonpentachlorid.

2,1 g (10 mmol) N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-phenyl-methylenamid werden in 20 ml wasserfreiem o-Dichlorbenzol gelöst und unter Rühren und Kühlen mit einer Eis-Kochsalzmischung wird eine Lösung von 2,99 g (10 mmol) SbCl_5 in 10 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 10 Min. zugetropft. Anschließend rührt man noch 15 Min. unter Kühlung, fügt danach 30 ml wasserfreien Petroläther zu und saugt die abgeschiedenen Kristalle sofort unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Nach dem Waschen des Salzes mit 10 ml Tetrachlorkohlenstoff sowie mit 60 ml Petroläther wird trockengesaugt. Die gelblich-weißen, hygroskopischen Kristalle lassen sich aus o-Dichlorbenzol/Petroläther umkristallisieren. Dabei wird das abgesaugte Salz mit wenig wasserfreiem Benzol nachgewaschen und getrocknet. Es schmilzt bei 186-188°C (Zers.) und lässt sich in kleinen Ampullen im Eisschrank längere Zeit unverändert aufbewahren.

Ausbeute: 1,8 g (35% d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_{10}Cl_6NO_2Sb$ (510,7)

a) 21,3 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 0,84 ml

b) 30,5 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 1,2 ml

Ber. Sb 23,83% Gef. Sb a) 24,0% b) 23,95%

a) 51,0 mg Substanz: Verbrauch 0,1n- $AgNO_3$ -Lösung (F=1) 5,7 ml

b) 34,4 mg Substanz: Verbrauch 0,1n- $AgNO_3$ -Lösung (F=1) 3,8 ml

Ber. Cl 41,65% Gef. Cl a) 39,62% b) 39,15%

b) Aus Benzonitril, Antimonpentachlorid und Chlorameisensäureäthylester.

2,06 g (20 mMol) Benzonitril werden in 10 ml wasserfreiem o-Dichlorbenzol gelöst und unter Rühren und Eiskühlung werden 5,98 g (20 mMol) $SbCl_5$ rasch zugetropft.

Zu dieser Mischung tropft man die Lösung von 13 g (120 mMol) Chlorameisensäureäthylester in 5 ml o-Dichlorbenzol innerhalb von 15 Min. Nach Aufsetzen eines mit einem $CaCl_2$ -Rohres versehenen Rückflußkühlers wird die gebildete Lösung im Ölbad unter Rühren rasch auf 100-105° erhitzt und 5 Min. bei dieser Temperatur gerührt. Dann läßt man ohne Rühren abkühlen und auskristallisieren. Anschließend versetzt man mit 50 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff, rührt einige Minuten und saugt die Kristalle unter Feuchtigkeitsausschluß über einer G3-Fritte ab. Man wäscht dreimal mit 20 ml CCl_4 , dann dreimal mit 20 ml Petroläther nach und saugt trocken. Das aus o-Dichlorbenzol/Petroläther umkristallisierte Salz schmilzt bei 182-184°C unter

Zersetzung. Ausbeute: 3,7 g (36% d.Th.)

N-Äthoxycarbonyl-p-chlor-benzonitrilium-hexachloroantimonat(36b)



2,46 g (10 mMol) N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-p-chlor-phenyl-methylenamid werden in einem 50 ml-Spitzkölbchen in 10 ml wasserfreiem o-Dichlorbenzol gelöst und in Eis gekühlt. Zu dieser Mischung gießt man unter Kühlung 2,99 g (10 mMol) Antimonpentachlorid - gelöst in 5 ml wasserfreiem Benzol - und gleichfalls gekühlt. Man schwenkt das verschlossene Kölbchen um, versetzt mit 20 ml trockenem Petroläther und saugt den feinkristallinen Niederschlag unter Feuchtigkeitssausschluß über eine G4-Fritte ab. Nach zweimaligem Waschen mit 3 ml Benzol, sowie 40 ml Petroläther wird trockengessaugt. Die stark hygroskopischen Kristalle schmelzen bei 100-102°C unter Zersetzung.

Ausbeute: 2,2 g (41% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_9\text{Cl}_7\text{NO}_2\text{Sb}$

a) 59,5 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 2,22 ml

b) 44,8 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=;) 1,68 ml

Ber. Sb 22,35% Gef. Sb a) 22,71% b) 23,05%

N-Äthoxycarbonyl-p-methyl-benzonitrilium-hexachloroantimonat (36c)



Aus 2,25 g (10 mMol) N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-methyl-phenyl-methylenamid und 2,99 g (10 mMol) Antimonpentachlorid in 40 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff analog (36b). Gelbe, stark hygroskopische Kristalle. Schmp. 40-42°C (Zers.)

Ausbeute: 2,9 g (55% d.Th.)

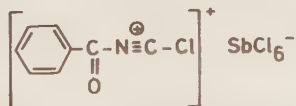
Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{12}\text{Cl}_6\text{NO}_2$ (524,7)

a) 71,4 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 2,8 ml

b) 60,8 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 2,4 ml

Ber. Sb 23,21% Gef. Sb a) 23,87% b) 24,03%

N-Benzoyl-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonat (5a)



In einem 100 ml-Spitzkölbchen werden in 10 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff 2,02 g (10 mMol) N-Dichlormethylen-benzamid eingewogen und das verschlossene Kölbchen in Eiskochsalz gekühlt. Zu dieser Lösung gießt man unter Kühlung 2,99 g (10 mMol) Antimonpentachlorid-gelöst in 10 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff - .

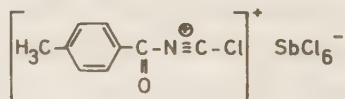
Anschließend läßt man unter gelegentlichem Umschwenken des Kölbchens eine halbe Stunde in der Kältemischung stehen, fügt danach 50 ml wasserfreien Petroläther zu, schwenkt um und nutsch die Kristalle sofort unter Feuchtigkeitsausschluß ab. Man wäscht mit 50 ml Petroläther nach und saugt trocken. Die erhaltenen grau-weißen, stark hygroskopischen Kristalle schmelzen bei 84–86°C (Zers.). Das Salz zersetzt sich trotz Aufbewahrens in einem Exsiccator über P₂O₅ in Stickstoffatmosphäre bereits nach 4–5 Stunden unter gelb-brauner Verfärbung. Ausbeute: 3,8 g (76% d.Th.)

Analyse: C₈H₅Cl₇NOSb (501,1)

191,3 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 7,7 ml

Ber.: Sb 24,30% Gef.: Sb 24,50%

N-(p-Toloyl)-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonat (5b)



Aus 2,16 g (10 mmol) N-Dichlormethylen-p-toloylamid und 2,99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid analog (5a). Hellgelbes, sehr hygroskopisches Kristallpulver vom Schmp. 90–91°C. In kleinen Ampullen läßt sich das Salz ca. zwei Wochen im Eisschrank unverändert aufbewahren.

Ausbeute: 4,1 g (80% d.Th.)

Analyse: C₉H₇Cl₇NOSb (515,1)

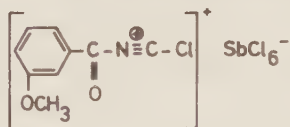
207,4 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 8,2 ml

Ber.: Sb 23,64% Gef.: Sb 24,07%

102,3 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-AgNO₃-Lösung (F=1) 13,56 ml

Ber.: Cl 48,18% Gef.: Cl 46,98%

N-(m-methoxybenzoyl)-C-chlor-nitrilium-hexachloroantimonat(5c)



Aus 2,23 g (10 mmol) N-Dichlormethylen-m-methoxy-benzamid und 2,99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid analog (5a).

Gelbliche, stark hygroskopische Kristalle vom Schmp.

79-81°C (Zers.). Das Salz zersetzt sich beim Aufbewahren in einem Exsiccator über P₂O₅ in Stickstoffatmosphäre nach einigen Stunden unter rotbrauner Verfärbung.

Ausbeute: 2,0 g (38% d.Th.)

Analyse: C₉H₇Cl₇NO₂Sb (531,1)

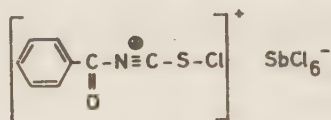
142,7 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 5,66 ml

Ber.: Sb 22,92% Gef.: Sb 24,14%

140,4 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-AgNO₃-Lösung (F=1) 18,64 ml

Ber.: Cl 46,73% Gef.: 46,61%

N-Benzoyl-C-chlormercepto-nitrilium-hexachloroantimonat (46)



2,34 g (10 mmol) N-(C-Chlor-S-chlormercepto-methylen)-benzamid werden in einem 250 ml-Dreihalskolben in 150 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff unter Rühren suspendiert und teilweise gelöst. Man kühlt die Mischung mit Eis und tropft hierzu 2,99 g (10 mmol) SbCl_5 , das in 20 ml Tetrachlorkohlenstoff gelöst worden war, innerhalb von 15 Min. unter Rühren zu. Nach beendeter Reaktion rührt man unter Kühlen noch 15 Min. weiter und nutschts danach den Niederschlag unter Feuchtigkeitsschluß über einer G4-Fritte ab. Man wäscht portionsweise mit 60 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff, anschließend mit 60 ml wasserfreiem Petroläther nach und saugt trocken. Die hygroskopischen Kristalle schmelzen bei $105-106^\circ\text{C}$ (Zers.).

Ausbeute: 4,3 g (81% d.Th.)

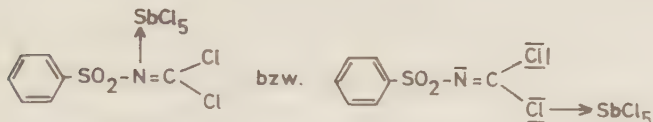
Analyse: $\text{C}_8\text{H}_5\text{Cl}_7\text{NOSSb}$ (533,1)

a) 54,4 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 2,06 ml

b) 73,8 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 2,84 ml

Ber.: Sb 22,84% Gef.: Sb a) 23,05% b) 23,43%

Verbindung aus N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid und Antimonpentachlorid (47)



2,38 g (10 mmol) N-Dichlormethylen-benzolsulfonamid werden in einem 200 ml Jodzahlkolben in 10 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff eingewogen und mit 100 ml trockenem Petroläther vermischt. Die Lösung wird in einer Eiskochsalz-Mischung stark gekühlt, wobei ein Auskristallisieren des N-Dichlormethylen-benzolsulfonamids zu vermeiden ist. Hierzu gibt man eine gleichfalls gekühlte Lösung von 2,99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff und schüttelt das verschlossene Gefäß einen Augenblick kräftig. Die gebildeten Kristalle werden unter Feuchtigkeitsausschluss in Stickstoffatmosphäre über einer G3-Fritte abgesaugt, mit ca 100 ml Petroläther gewaschen und trockengesaugt. Die grau-weißen, hygroskopischen Kristalle schmelzen bei 69-70°C.

Ausbeute: 4,1 g (76% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_7\text{H}_5\text{Cl}_7\text{NOSSb}$ (537,1)

a) 231,4 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 8,56 ml

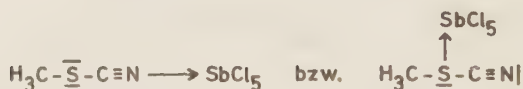
b) 250,0 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 9,24 ml

Ber.: Sb 22,68% Gef.: Sb a) 22,55% b) 22,50%

160,5 mg Substanz: Verbrauch 0,1n- AgNO_3 -Lösung (F=1) 20,62 ml

Ber.: Cl 46,21% Gef.: Cl 45,54%

Spaltung von N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-
p-toluolsulfonamid mit SbCl₅ zu p-Toluolsulfochlorid
und einem Methylrhodanid-SbCl₅-Addukt (48)



2,64 g (10 mmol) N-(C-Chlor-methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid werden in einem Kölbchen in 50 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in Eis gekühlt. Hierzu gießt man rasch 2,99 g (10 mmol) Antimonpentachlorid, das in 25 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und gleichfalls gekühlt worden war. Man stellt die Mischung zum Auskristallisieren eine Stunde in den Eisschrank und saugt den Niederschlag anschließend unter Feuchtigkeitsausschluß über einer G4-Fritte ab. Es wird portionsweise mit 50 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff, anschließend mit 50 ml wasserfreiem Petroläther nachgewaschen und trockengesaugt. Die farblosen, stark hygroskopischen Kristalle schmelzen nach dem Umkristallisieren aus Tetrachlorkohlenstoff bei 91-92°C.

Ausbeute: 2,3 g (62% d.Th.)

Analyse: C₂H₃Cl₅NSSb (372,2)

37 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 1,98 ml

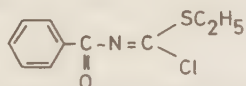
Ber.: Sb 32,71% Gef.: Sb 32,57%

89,5 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-AgNO₃-Lösung (F=1) 12,1 ml
Ber.: Cl 47,63% Gef.: Cl 47,92%

Die gleiche Verbindung läßt sich auch durch Zusammengeben äquimolarer Mengen Methylrhodanid und SbCl₅ in wenig wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff und mehrstündiges Stehen bei Raumtemperatur erhalten.

Nach dem Einengen des bei der Spaltung von N-(C-Chlor - methylmercapto-methylen)-p-toluolsulfonamid erhaltenen Eluats am Rotationsverdampfer hinterbleibt eine halbkristalline Masse, aus der sich durch Destillation unter Feinvakuum p-Toluolsulfochlorid vom Schmelzpunkt 67,5°C gewinnen läßt.

C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamid (51a)



25,3 g (100 mMol) N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzamid werden in 50 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Hierzu tropft man rasch unter Rühren und Kühlen mit Eis 13,5 g (100 mMol) frisch destilliertes Sulfurylchlorid in 10 ml Lösungsmittel. Anschließend wird zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt, wobei sich die gelbe Lösung durch gebildetes Schwefelchlorid rötlich färbt.

Nach Abziehen des Lösungsmittels und des Schwefelchlo-
rids am Rotationsverdampfer und anschließend an der
Ölpumpe hinterbleibt eine gelbe, leicht ölige Flüssig-
keit. Es lassen sich nur Mengen von ca 2 g unzerstört
unter Feinvakuum destillieren (Kp 119–121°C bei 0,05 Torr),
so daß die Rektifikation größerer Ansätze über eine
Säule aus neutralem Al_2O_3 erfolgen muß, das danach ohne
Erwärmen im Vakuum abgedampft wird. Die schwach hygrosko-
pische Verbindung läßt sich im Kühlschrank 3–4 Wochen
unverändert aufbewahren.

Ausbeute: 19,7 g (87% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{ClNOS}$ (227,7)

1,650 mg Substanz: 3,193 mg CO_2 und 0,651 mg H_2O .

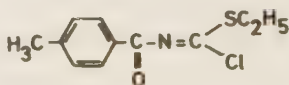
4,155 mg Substanz: 0,223 ml N_2 bei 27,7°C und 740 Torr.

10,86 mg Substanz: Verbrauch 0,02n-Ba(ClO_4)₂ : 4,83 ml

Ber.: C 52,57 H 4,33 N 6,15 S 14,08

Gef.: C 52,81 H 4,57 N 5,93 S 14,26

C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-p-toloylamid (51b)



Aus 21,4 g (80 mmol) N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-
toloylamid und 10,8 g (80 mmol) Sulfurylchlorid analog
(51a).

Siedepunkt (bei Ansätzen bis 2 g): 115–119°C

Analyse: $C_{11}H_{12}ClNOS$ (241,7)

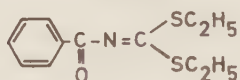
3,066 mg Substanz: 6,123 mg CO_2 und 1,395 mg H_2O .

3,970 mg Substanz: 0,202 ml N_2 bei $28,6^\circ C$ und 728 Torr.

Ber.: C 54,66 H 5,01 N 5,80

Gef.: C 54,50 H 5,09 N 5,52

N-(Bis-äthylmercapto-methylen)-benzamid (52)



22,5 g (100 mMol) N-Benzoyldithiocarbamidsäure-S-äthylester werden in einem mit Rührer versehenen 500 ml-Dreihalskolben in 50 ml Dimethylformamid gelöst und mit Eis gekühlt. Hierzu gibt man die gekühlte Lösung von 4 g (100 mMol) Natriumhydroxid in 8 ml Wasser. Anschließend tropft man unter Rühren innerhalb von 10 Min. 15,6 g (100 mMol) Äthyljodid zu. Danach wird noch 15 Min. weitergerührt und nun mit 200 ml Eiswasser versetzt. Man gibt die Mischung in einen Scheidetrichter, trennt die untere gelbe Schicht ab und extrahiert die obere wässrige dreimal mit 20 ml Methylenchlorid. Die vereinigten Phasen trocknet man über Natriumsulfat; das Methylenchlorid wird nach dem Abfiltrieren des Natriumsulfats am Rotationsverdampfer und anschließend unter Feinvakuum kalt abgezogen.

Ausbeute: 24,2 g (96% d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_{15}NOS_2$ (253,4)

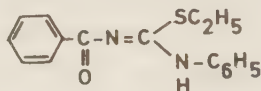
5,133 mg Substanz: 10,753 mg CO₂ und 2,810 mg H₂O.

5,047 mg Substanz: 0,244 ml N₂ bei 27,3°C und 751 Torr.

Ber. : C 56,87 H 5,97 N 5,53

Gef. : C 57,17 H 6,13 N 5,43

C-Äthylmercapto-C-anilino-methylen-benzamid (55a)



2,27 g (10 mMol) C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamid werden in 20 ml wasserfreiem Benzol gelöst. Hierzu tropft man unter Rühren und Kühlen mit Eis 1,9 g (20 mMol) frisch destilliertes Anilin. Nach beendeter Reaktion wird noch kurze Zeit gerührt; danach filtriert man vom Niederschlag ab und dampft die Lösung am Rotationsverdampfer ein. Das zurückbleibende Öl erstarrt bald zu einer Kristallmasse, die dann sofort aus wasserfreiem Methanol umkristallisiert wird. Die gelblichen Nadeln schmelzen bei 85-86°C.

Ausbeute: 2,5 g (88% d.Th.)

Analyse: C₁₆H₁₆N₂OS (284,4)

4,020 mg Substanz: 9,941 mg CO₂ und 2,127 mg H₂O.

5,600 mg Substanz: 0,468 ml N₂ bei 26,2°C und 729 Torr.

Ber.: C 67,56 H 5,67 N 9,85

Gef.: C 67,48 H 5,92 N 9,15

C-Äthylmercapto-C-anilino-methylen-p-toloylamid (55b)

2,27 g (10 mMol) C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-benzamid werden in einem 50 ml-Spitzkölbchen in 25 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst und in verschlossenem Gefäß in einer Eis-Kochsalzmischung gekühlt. Hierzu gibt man eine gleichfalls gekühlte Lösung von 2,99 g (10 mMol) Antimonpentachlorid in 10 ml Tetrachlorkohlenstoff. Man fügt 20 ml wasserfreien Petroläther zu, schwenkt das verschlossene Kölbchen kräftig und läßt die Mischung zum Auskristallisieren einige Minuten in der Kältemischung stehen. Danach wird der Niederschlag unter Feuchtigkeitsausschluß über einer G3-Fritte abgesaugt, zweimal mit 20 ml Petroläther gewaschen und trockengesaugt. Das grau-gelbe, stark hygroskopische Kristallpulver schmilzt bei 71-73°C (Zers.).

Ausbeute: 3,0 g (57% d.Th.)

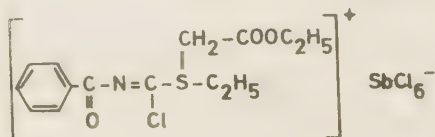
Analyse: $C_{10}H_{10}Cl_6NOSSb$ (526,8)

a) 112,8 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 4,28 ml

b) 61,0 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 2,34 ml

Ber.: Sb 23,11% Gef.: Sb a) 23,09% b) 23,35%

C-Chlor-N-benzoyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonyl-methyl-sulfonium-hexachloroantimonat (61a)



2,27 g (10 mMol) C-Äthylmercapto-C-chloro-methylenbenzamid werden in 10 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff gelöst. Dazu tropft man unter Rühren bei -10° eine Lösung von 2,99 g (10 mMol) Antimonpentachlorid in 5 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff innerhalb von 15 Min. Danach wird das Kältebad entfernt und 1,83 g (15 mMol) Chloressigsäureäthylester in 5 ml Tetrachlorkohlenstoff werden in 15 Min. zugetropft. Man rührt 30 Min. bei Raumtemperatur in trockener Stickstoffatmosphäre und anschließend 90 Min. in einem auf 45°C erwärmten Paraffinbad. Den nach dem Abkühlen gebildeten dunklen Niederschlag bringt man rasch auf einen Tonteller und läßt das Lösungsmittel im Exsiccator über P_2O_5 und in trockener Stickstoffatmosphäre verdunsten. Es hinterbleibt ein grau-weißes, schwach hygroskopisches Kristallpulver, das bei $104-105^{\circ}\text{C}$ (Zers.) schmilzt. Dieses kann durch Lösen in o-Dichlorbenzol und Ausfällen mit trockenem Methylenchlorid/Petroläther umkristallisiert werden.

Ausbeute: 2,2 g (35% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_7\text{NO}_3\text{SSb}$ (649,3)

a) 170,3 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung ($F=1$) 5,3 ml

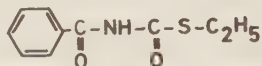
b) 57,4 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung ($F=1$) 1,8 ml

Ber.: Sb 18,75% Gef.: Sb a) 18,94% b) 19,09%

37,7 mg Substanz: Verbrauch 0,1n- AgNO_3 ($F=1$) 4,04 ml

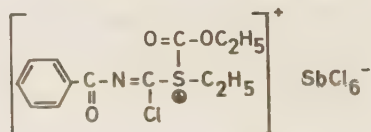
Ber.: Cl 38,22% Gef.: Cl 37,98%

Zerlegung von (61a) mit Wasser zu N-Benzoylthiocarbamidsäure-S-äthylester (62)



Das Sulfoniumsalz (61a) wird in 100 ml Wasser unter Rühren 15 Min. auf 90-100° erhitzt. Aus dem heißen Filtrat scheidet sich beim Abkühlen N-Benzoylthiocarbamidsäure-S-äthylester in Form farbloser, flockiger Kristalle ab, die nach dem Trocknen bei 105-107°C (Literatur: 105-107°) schmelzen, nach dem Umkristallisieren aus Ligroin liegt der Schmelzpunkt bei 98-99°C.

C-Chlor-N-benzoyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonyl-
sulfonium-hexachloroantimonat (61b)



Aus 2,27 g (10 mmol) C-Äthylmercapto-C-chloro-methylenbenzamid, 2,99 g SbCl₅ und 1,62 g (15 mmol) Chlorameisensäureäthylester analog (61a).

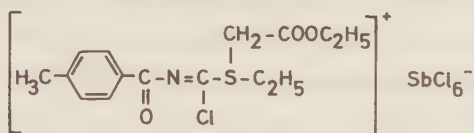
Grau-weißes, schwach hygroskopisches Kristallpulver vom Schmp. 114-116°C.

Ausbeute: 2,1 g (32% d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_{15}Cl_7NO_3SSb$ (635,3)

- a) 73,5 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 2,4 ml
 b) 43,0 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 1,36 ml
 Ber.: Sb 19,17 % Gef.: a) 19,87% b) 19,25%

C-Chlor-N-toloyl-imino-S-äthyl-S-äthoxycarbonylmethyl-
sulfonium-hexachloroantimonat (61c)



Aus 2,41 g (10 mMol) C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-toloylamid, 2,99 g (10 mMol) SbCl_5 und 1,83 g (15 mMol) Chloressigsäureäthylester analog (61a), doch wird nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur die Mischung nur 15 Min. im Paraffinbad auf 45° erwärmt.

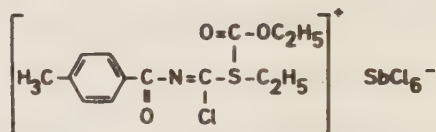
Hellgelbes, schwach hygroskopisches Kristallpulver vom Schmp. 116-117°C (Zers.)

Ausbeute: 2,0 g (30% d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{19}Cl_7NO_3SSb$ (663,3)

- a) 29,1 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 0,84 ml
 b) 48,3 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 1,40 ml
 Ber.: Sb 18,36% Gef.: Sb a) 17,57% b) 17,64%
 a) 12,8 mg Substanz: Verbrauch 0,1n- AgNO_3 (F=1) 1,36 ml
 b) 18,8 mg Substanz: Verbrauch 0,1n- AgNO_3 (F=1) 1,94 ml
 Ber.: Cl 37,42% Gef.: Cl a) 37,66% b) 36,58%

C-Chlor-N-toloyl-imino-S-äthoxycarbonyl-sulfonium-
hexachloroantimonat (61d)



Aus 2,41 g (10 mMol) C-Äthylmercapto-C-chloro-methylen-toloylamid, 2,99 g (10 mMol) SbCl_5 und 1,62 g (15 mMol) Chlorameisensäureäthylester analog (61a), doch wird nach halbstündigem Rühren bei Raumtemperatur die Mischung nur 15 Min. im Paraffinbad auf 45°C erwärmt.

Gelbes, schwach hygroskopisches Kristallpulver vom Schmp. $108-109^\circ\text{C}$ (Zers)

Ausbeute: 2,2 g (34% d.Th.)

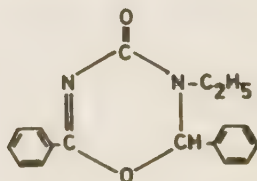
Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{17}\text{Cl}_7\text{NO}_3\text{SSb}$ (649,3)

a) 50,3 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 1,52 ml

b) 63,8 mg Substanz: Verbrauch 0,1n-Jodlösung (F=1) 1,94 ml

Ber.: Sb 18,75% Gef.: Sb a) 18,39% b) 18,51%

2,6-Diphenyl- β -äthyl-2,3-dihydro-oxadiazinon-(4) (75a)



1,33 g (10 mMol) Benzaläthylamin werden in 30 ml wasserfreiem Äther gelöst. Unter Rühren und Kühlen mit Eis tropft man 1,47 g (10 mMol) Benzoylisocyanat in 10 ml absolutem Äther zu. Nach beendeter Reaktion wird noch kurz weitergerührt, anschließend abgesaugt und zweimal mit 10 ml wasserfreiem Äther gewaschen. Die erhaltenen farblosen Kristalle saugt man über P_2O_5 ohne Erwärmen trocken. Die Substanz wird durch Luftfeuchtigkeit rasch zersetzt, doch läßt sie sich im Exsiccator über P_2O_5 einige Wochen unverändert aufbewahren.

Schmp. 109–110°

Ausbeute: 2,4 g (89% d.Th.)

Analyse: $C_{17}H_{16}N_2O_2$ (280,3)

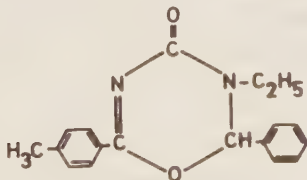
3,440 mg Substanz: 9,129 mg CO_2 und 1,761 mg H_2O .

3,778 mg Substanz: 0,334 ml N_2 bei 26°C und 732,5 Torr.

Ber.: C 72,84 H 5,76 N 10,00

Gef.: C 72,42 H 5,73 N 9,72

2-Phenyl-3-äthyl-6-p-tolyl-2,3-dihydro-oxadiazinon-(4) (75b)



Aus 1,33 g (10 mMol) Benzaläthylamin und 1,61 g (10 mMol) p-Methylbenzoyl-isocyanat analog (75a).

Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom
Schmp. 109-110°C (Zers.)

Ausbeute: 2,3 g (78% d.Th.)

Analyse: $C_{18}H_{18}N_2O_2$ (294,3)

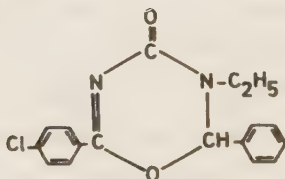
4,051 mg Substanz: 11,012 mg CO_2 und 2,253 mg H_2O .

6,660 mg Substanz: 0,588 ml N_2 bei 25,5°C und 729 Torr.

Ber.: C 73,45 H 6,16 N 9,52

Gef.: C 74,22 H 6,22 N 9,68

2-Phenyl-3-äthyl-6-p-chlorphenyl-2,3-dihydro-oxa-
diazinon-(4) (75c)



Aus 1,33 g (10 mmol) Benzaläthylamin und 1,81 g (10 mmol)
p-Chlorbenzoyl-isocyanat analog (75a).

Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom
Schmp. 101-102°C (Zers.)

Ausbeute: 2,5 g (80% d.Th.)

Analyse: $C_{17}H_{15}ClN_2O_2$ (314,7)

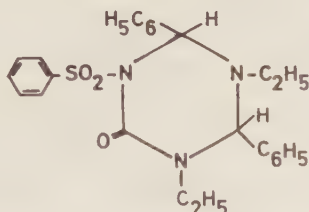
4,001 mg Substanz: 9,425 mg CO_2 und 1,718 mg H_2O .

3,934 mg Substanz: 0,311 ml N_2 bei 26,4°C und 738 Torr.

Ber.: C 64,86 H 4,81 N 8,90

Gef.: C 64,28 H 4,81 N 8,75

1,3-Diäthyl-2,4-diphenyl-5-benzolsulfonyl-hexahydro-
triazinon-(6) (77a)



Zu einer Lösung von 2,66 g (20 mMol) Benzaläthylamin in 10 ml wasserfreiem Äther tropft man rasch unter leichtem Kühlen 1,83 g (10 mMol) Benzolsulfonyl-isocyanat, gelöst in 10 ml wasserfreiem Äther. Danach rührt man eine Stunde, saugt den Niederschlag ab und wäscht mit wenig Äther nach. Die farblosen, feuchtigkeitsempfindlichen Kristalle werden über P_2O_5 bei ca $40^{\circ}C$ getrocknet; sie schmelzen bei $115-116^{\circ}C$.

Ausbeute: 2,7 g (60% d.Th.)

Analyse: $C_{25}H_{27}N_3O_3S$ (449,6)

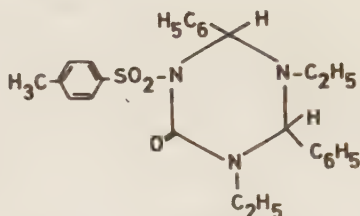
3,491 mg Substanz: 8,453 mg CO_2 und 1,921 mg H_2O .

3,985 mg Substanz: 0,327 ml N_2 bei $29,9^{\circ}C$ und 735 Torr.

Ber.: C 66,78 H 6,05 N 9,35

Gef.: C 66,08 H 6,16 N 8,94

1,3-Diäthyl-2,4-diphenyl-5-p-tolylsulfonyl-hexahydro-triazinon-(6) (77b)



Aus 2,66 g (20 mMol) Benzaläthylamin und 1,97 g (10 mMol) p-Toluolsulfonyl-isocyanat analog (77a).

Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom Schmp. 150-151°C.

Ausbeute: 2,9 g (62% d.Th.)

Analyse: $C_{26}H_{29}N_3O_3S$ (463,6)

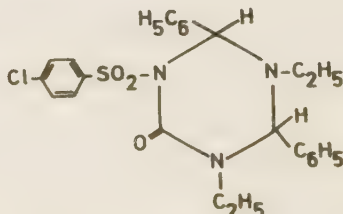
3,951 mg Substanz: 9,709 mg CO_2 und 2,216 mg H_2O .

3,940 mg Substanz: 0,320 ml N_2 bei 31,1°C und 732,5 Torr.

Ber.: C 67,36 H 6,31 N 9,07

Gef.: C 67,06 H 6,28 N 8,79

1,3-Diäthyl-2,4-diphenyl-5-p-chlorbenzolsulfonyl-hexahydro-triazinon-(6) (77c)



Aus 2,66 g (20 mMol) Benzaläthylamin und 2,17 g (10 mMol) p-Chlorbenzolsulfonyl-isocyanat analog (77a).

Farblose, feuchtigkeitsempfindliche Kristalle vom Schmp. 129–131°C.

Ausbeute: 2,7 g (56% d.Th.)

Analyse: $C_{25}H_{26}ClN_3O_3S$ (484,0)

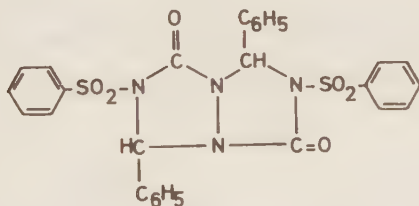
3,822 mg Substanz: 10,831 mg CO_2 und 2,323 mg H_2O .

5,006 mg Substanz: 0,407 ml N_2 bei 32° und 732 Torr.

Ber.: C 62,04 H 5,41 N 8,68

Gef.: C 61,30 H 5,39 N 8,76

1,5-Dibenzyl-triazolo-2,6-dibenzolsulfonyl-triazolon-(3,7)(83a)



1,04 g (5 mMol) Dibenzalazin werden in 15 ml absolutem Benzol unter schwachem Erwärmen gelöst. Hierzu tropft man unter Rühren innerhalb von 10 Min. 1,83 g (10 mMol) Benzolsulfonylisocyanat. Anschließend wird 5 Stunden auf Rückfluß erhitzt. Man läßt über Nacht stehen, nutscht danach den Niederschlag ab und wäscht mit wenig absolutem Äther bis zur Farblosigkeit der Kristalle nach. Farbloses Kristallpulver vom Schmp. 176–177°C (aus Essig-

säureäthylester).

Ausbeute: 2,3 g (79% d.Th.)

Analyse: $C_{28}H_{22}N_4O_6S_2$ (574,6)

3,452 mg Substanz: 7,421 mg CO_2 und 1,211 mg H_2O ,

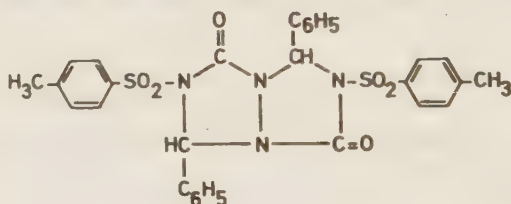
3,619 mg Substanz: 0,316 ml N_2 bei $28,3^\circ C$ und 732 Torr.

15,95 mg Substanz: 5,72 ml $0,02n-Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 58,52 H 3,86 N 9,75 S 11,17

Gef.: C 58,66 H 3,93 N 9,53 S 11,50

1,5-Dibenzyl-triazolo-2,6-di-p-tolylsulfonyl-triazolon-(3,7) (83b)



1,04 g (5 mmol) Dibenzalazin werden mit 1,97 g (10 mmol) p-Toluolsulfonylisocyanat umgesetzt analog (83a).

Farblose Nadeln vom Schmp. $182-183^\circ C$ (aus Essigsäureäthylester).

Ausbeute: 1,8 g (60% d.Th.)

Analyse: $C_{30}H_{26}N_4O_6S_2$ (602,7)

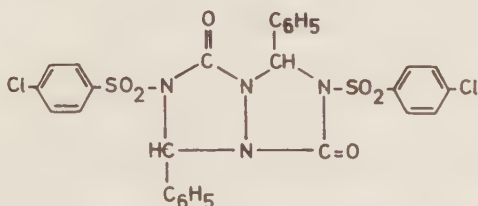
4,324 mg Substanz: 9,407 mg CO_2 und 1,676 mg H_2O .

3,952 mg Substanz: 0,345 ml N_2 bei $28,9^\circ C$ und 730,5 Torr.

Ber.: C 59,78 H 4,35 N 9,30

Gef.: C 59,37 H 4,34 N 9,48

1,5-Dibenzyl-triazolo-2,6-di-p-chlorbenzolsulfonyl-
triazolon-(3,7) (83c)



1,04 g (5 mmol) Dibenzalazin werden mit 2,17 g (10 mmol) p-Chlorbenzolsulfonylisocyanat umgesetzt analog (83a).

Farblose Kristalle vom Schmp. 175-176°C (aus Essigsäure-äthylester).

Ausbeute: 2,1 g (68% d.Th.)

Analyse: $C_{28}H_{20}Cl_2N_4O_6S_2$ (643,5)

4,055 mg Substanz: 7,731 mg CO_2 und 1,157 mg H_2O .

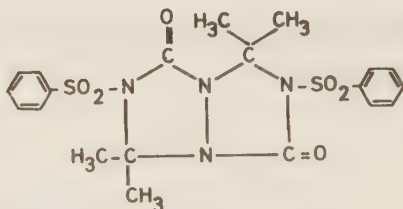
5,183 mg Substanz: 0,411 ml N_2 bei 28,6°C und 728,5 Torr.

11,43 mg Substanz: 3,75 ml 0,02n- $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 52,26 H 3,14 N 8,70 S 9,97

Gef.: C 52,03 H 3,19 N 8,60 S 10,52

1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-dibenzolsulfonyl-triazolon-(3,7) (84a)



1,1 g (10 mMol) Dimethylketazin werden in 20 ml wasserfreiem Äther gelöst. Hierzu tropft man unter Rühren eine Lösung von 3,7 g (20 mMol) Benzolsulfonylisocyanat in 10 ml Äther. Man rührt eine Stunde nach, nutsch den Niederschlag ab und wäscht mit wenig wasserfreiem Äther nach. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 129-130°C.
Ausbeute: 2,8 g (60% d.Th.)

Analyse: $C_{20}H_{22}N_4O_6S_2$ (478,5)

3,407 mg Substanz: 6,232 mg CO_2 und 1,479 mg H_2O .

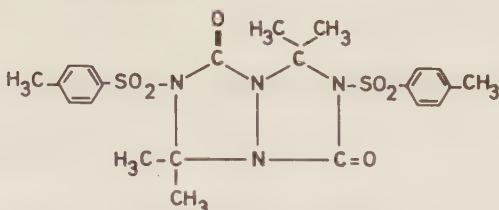
5,705 mg Substanz: 0,594 ml N_2 bei 28,1°C und 730,5 Torr.

8,1 mg Substanz: 3,30 ml 0,02n- $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 50,20 H 4,64 N 11,71 S 13,40

Gef.: C 49,92 H 4,86 N 11,35 S 13,06

1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-di-p-tolyl-sulfonyl-triazolon-(3,7) (84b)



Aus 1,1 g (10 mmol) Dimethylketazin und 3,9 g (20 mmol) p-Toluolsulfonylisocyanat analog (84a).

Farblose Kristalle vom Schmp. 117-118°C (Zers.)

Ausbeute: 3,5 g (70% d.Th.)

Analyse: C₂₂H₂₆N₄O₆S₂ (506,6)

4,024 mg Substanz: 7,57 mg CO₂ und 1,88 mg H₂O.

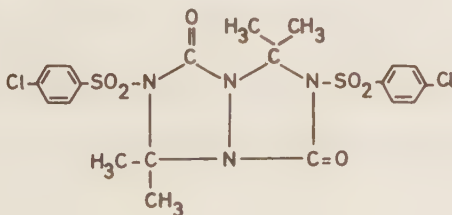
5,062 mg Substanz: 0,507 ml N₂ bei 25°C und 739 Torr.

6,055 mg Substanz: Verbrauch n/50 Jodlösung 2,46 ml

Ber.: C 52,15 H 5,18 N 11,06 S 12,66

Gef.: C 51,34 H 5,23 N 11,16 S 13,03

1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-di-p-chlorbenzol-sulfonyl-triazolon-(3,7) (84c)



Aus 1,1 g (10 mMol) Dimethylketazin und 4,34 g (20 mMol) p-Chlorbenzolsulfonylisocyanat analog (84a).

Gelblich-weiße Kristalle vom Schmp. 122-123°C.

Ausbeute: 3,8 g (69% d.Th.)

Analyse: $C_{20}H_{20}Cl_2N_4O_6S_2$ (547,4)

3,197 mg Substanz: 5,133 mg CO_2 und 1,082 mg H_2O .

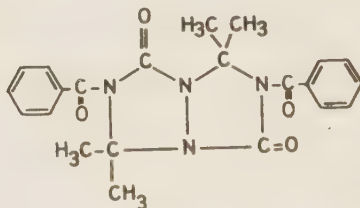
6,359 mg Substanz: 0,579 ml N_2 bei 26,5°C und 733 Torr.

12,36 mg Substanz: 4,65 ml 0,02n-Ba(ClO_4)₂

Ber.: C 43,88 H 3,69 N 10,23 S 11,73

Gef.: C 43,82 H 3,79 N 10,01 S 12,06

1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-dibenzoyl-triazolon-
(3,7) (87a)



1,1 g (10 mMol) Dimethylketazin werden in 10 ml absolutem Äther gelöst und mit Eis gekühlt. Hierzu tropft man unter Rühren eine Lösung von 2,8 g (20 mMol) Benzoylisocyanat in 10 ml absolutem Äther. Nach beendeter Reaktion rührt man noch eine halbe Stunde weiter, saugt danach den Niederschlag ab und wäscht mit wenig trocke-

nem Äther nach. Die farblosen Kristalle schmelzen bei 158-159°C unter Zersetzung.

Ausbeute: 2,5 g (62% d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{22}N_4O_4$ (406,4)

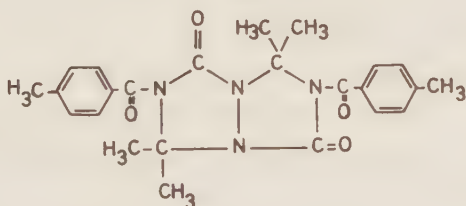
3,005 mg Substanz: 7,192 mg CO_2 und 1,505 mg H_2O .

4,608 mg Substanz: 0,573 ml N_2 bei 29,9°C und 734 Torr.

Ber.: C 65,02 H 5,46 N 13,79

Gef.: C 65,31 H 5,60 N 13,54

1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-di-p-toloyl-triazolon-(3,7) (87b)



Aus 1,1 g (10 mMol) Dimethylketazin und 3,2 g (20 mMol) p-Methylbenzoyl-isocyanat analog (87a).

Farblose Kristalle vom Schmp. 135-136°C (Zers.)

Ausbeute: 2,5 g (58% d.Th.)

Analyse: $C_{24}H_{26}N_4O_4$ (434,5)

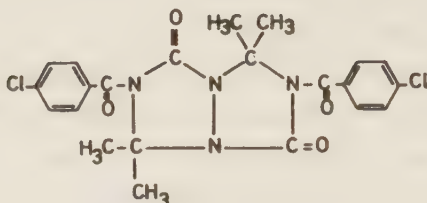
4,178 mg Substanz: 10,195 mg CO_2 und 2,309 mg H_2O

4,836 mg Substanz: 0,583 ml N_2 bei 28°C und 721 Torr.

Ber.: C 66,33 H 6,03 N 12,89

Gef.: C 66,59 H 6,18 N 12,95

1,1,5,5-Tetra-methyl-triazolo-2,6-di-p-chlorbenzoyl-triazolon-(3,7) (87c)



Aus 1,1 g (10 mMol) Dimethylketazin und 3,6 g (20 mMol) p-Chlorbenzoyl-isocyanat analog (87a).

Farblose Kristalle vom Schmp. 187-188,5 °C (Zers.)

Ausbeute: 2,9 g (62% d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{20}Cl_2N_4O_4$ (475,3)

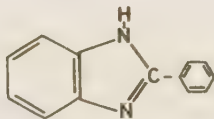
5,178 mg Substanz: 10,495 mg CO_2 und 1,935 mg H_2O .

6,361 mg Substanz: 0,629 ml N_2 bei 27,5°C und 743,5 Torr.

Ber.: C 55,59 H 4,24 N 11,79

Gef.: C 55,31 H 4,18 N 10,99

2-Phenyl-benzimidazol (90)



1,08 g (10 mMol) o-Phenylendiamin werden in einem mit Rührer und Rückflußkühler versehenen Dreihalskölbchen

in 50 ml wasserfreiem Toluol unter schwachem Erwärmen gelöst. In die warme Lösung tropft man unter Rühren rasch 2,1 g (10 mMol) N-Äthoxycarbonyl-C-chlor-phenylmethylenamid. Anschließend erhitzt man die Mischung eine Stunde auf Rückfluß. Nach dem Erkalten wird der Niederschlag abgenutscht, mit Tetrahydrofuran und Äther gewaschen und trockengesaugt. Das erhaltene Hydrochlorid löst man unter kräftigem Rühren in etwa einem Liter Wasser von 30°C, filtriert und versetzt das Filtrat mit ca 2 g (20 mMol) Triäthylamin. Der entstehende Niederschlag wird abgesaugt, mit Wasser gewaschen und getrocknet. Nach mehrmaligem Umkristallisieren aus Acetonitril schmelzen die farblosen Kristalle bei 296-297°C. Ausbeute: 0,8 g (41% d.Th.)

Analyse: $C_{13}H_{10}N_2$ (194,2)

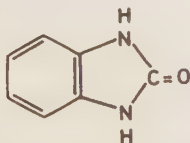
3,724 mg Substanz: 10,984 mg CO_2 und 1,711 mg H_2O .

3,463 mg Substanz: 0,455 ml N_2 bei 27,1°C und 730 Torr.

Ber.: C 80,40 H 5,20 N 14,43

Gef.: C 80,49 H 5,14 N 14,36

N,N'-o-Phenylen-harnstoff (91)



2,5 g (10 mMol) N-(o-Aminobenzol)-N'-benzoyl-harnstoff werden in ein mit Rückflußkühler versehenes Kölbchen in 50 ml Diphenyläther gegeben und die Lösung 45 Min. lang zum Sieden erhitzt. Der nach dem Abkühlen ausfallende Niederschlag wird abgenutscht, mit wenig Äther gewaschen und mehrmals aus Methanol umkristallisiert. Die gelblich-weißen, schuppenförmigen Kristalle schmelzen bei 320-321°C.

Ausbeute: 1,2 g (92% d.Th.)

Analyse: $C_7H_6N_2O$ (134,1)

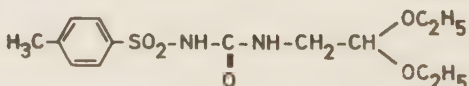
4,210 mg Substanz: 9,66 mg CO_2 und 1,66 mg H_2O .

3,628 mg Substanz: 0,682 ml N_2 bei 25°C und 740 Torr.

Ber.: C 62,69 H 4,51 N 20,89

Gef.: C 62,62 H 4,41 N 20,96

N-p-Tolylsulfonyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoff (97)



6,65 g (50 mMol) Aminoacetaldehyd-diäthylacetal werden in 20 ml wasserfreiem Benzol gelöst und unter Rühren und Kühlen mit Eis läßt man 9,85 g (50 mMol) p-Toluol-sulfonyl-isocyanat zutropfen. Die Mischung bleibt 2 Tage im verschlossenen Gefäß bei Raumtemperatur stehen; anschließend nutscht man den Niederschlag ab und kristallisiert aus Ligroin/Petroläther um. Die farblosen Kristalle

schmelzen bei 107-108°C.

Ausbeute: 11,7 g (71% d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{22}N_2O_5S$ (330,3)

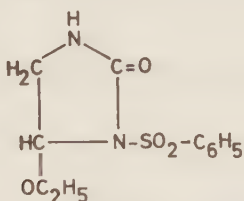
4,205 mg Substanz: 7,791 mg CO_2 und 2,480 mg H_2O .

2,600 mg Substanz: 0,199 ml N_2 bei 28,9°C und 738 Torr.

Ber.: C 50,89 H 6,71 N 8,48

Gef.: C 50,56 H 6,60 N 8,40

3-Benzolsulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinon-(2) (98a)



3,99 g (30 mMol) Aminoacetaldehyd-diäthylacetal werden in 20 ml wasserfreiem Toluol gelöst. Hierzu tropft man unter schwachem Kühlen eine Lösung von 5,49 g (30 mMol) Benzolsulfonylisocyanat in 10 ml wasserfreiem Toluol. Danach wird die Mischung 90 Min. im Paraffinbad unter Rühren auf 115-120°C erhitzt und anschließend das Toluol unter vermindertem Druck abdestilliert. Die zurückbleibende Masse läßt man auf einem Tonteller eintrocknen, löst danach die Kristalle in wasserfreiem Methylenchlorid und läßt die Lösung zur Absorption harziger, bräunlich gefärbter Begleitstoffe über eine kurze

Säule aus neutralem Al_2O_3 laufen. Nach Abdestillieren der flüssigen Phase wird der Rückstand mehrmals aus Essigester umkristallisiert; die farblosen Kristalle schmelzen bei $177\text{--}178^\circ\text{C}$ (aus Essigsäureäthylester/Petrol-äther).

Ausbeute: 3,2 g (40% d.Th.)

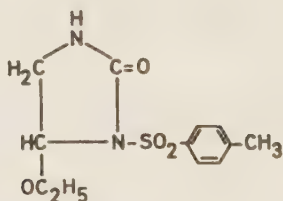
Analyse: $\text{C}_{11}\text{H}_{14}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (270,3)

3,910 mg Substanz: 7,012 mg CO_2 und 1,852 mg H_2O .

3,274 mg Substanz: 0,305 ml N_2 bei $27,7^\circ\text{C}$ und 726,5 Torr.

7,31 mg Substanz: 2,83 ml $0,02\text{n-Ba}(\text{ClO}_4)_2$

3-Tolylsulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinon-(2) (98b)



Aus 2,66 g (20 mMol) Aminoacetaldehyd-diäthylacetal und 3,94 g (20 mMol) p-Toluolsulfonylisocyanat analog (98a). Farblose Kristalle vom Schmp. $152\text{--}153^\circ\text{C}$ (aus Essigester).

Ausbeute: 2,0 g (36% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_4\text{S}$ (284,3)

3,375 mg Substanz: 6,216 mg CO_2 und 1,663 mg H_2O .

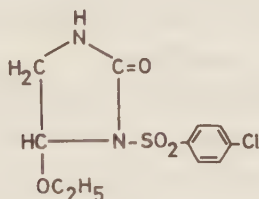
3,740 mg Substanz: 0,316 ml N_2 bei $28,5^\circ\text{C}$ und 730,5 Torr.

9,59 mg Substanz: 3,37 ml 0,02n-Ba(ClO₄)₂

Ber.: C 50,70 H 5,67 N 9,85 S 11,28

Gef.: C 50,26 H 5,51 N 9,19 S 11,37

3-p-Chlorbenzolsulfonyl-4-äthoxy-imidazolidinon-(2) (98c)



Aus 3,99 g (30 mmol) Aminoacetaldehyd-diäthylacetal und
6,51 g (30 mmol) p-Chlorbenzolsulfonylisocyanat analog (98a).
Farblose Kristalle vom Schmp. 145-146°C (aus Essigester).

Ausbeute: 5,7 g (62% d.Th.)

Analyse: C₁₁H₁₃ClN₂O₄S (304,7)

5,637 mg Substanz: 8,983 mg CO₂ und 2,223 mg H₂O.

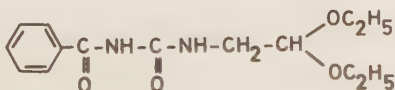
4,461 mg Substanz: 0,380 ml N₂ bei 28,6°C und 728 Torr.

14,28 mg Substanz: 4,8 ml 0,02n-Ba(ClO₄)₂

Ber.: C 43,35 H 4,31 N 9,20 S 10,52

Gef.: C 43,49 H 4,41 N 9,24 S 10,78

N-Benzoyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoff (100a)



3,99 g (30 mMol) Aminoacetaldehyd-diäthylacetal werden in 30 ml wasserfreiem Lösungsmittel (Toluol, Tetrahydrofuran etc.) gelöst. Hierzu tropft man unter Rühren und schwachem Kühlen 4,4 g (30 mMol) Benzoyl-isocyanat. Nach beendeter Reaktion rührt man noch kurze Zeit und nutscht anschließend den gebildeten Niederschlag ab. Nach dem Umkristallisieren aus Ligroin schmelzen die farblosen Kristalle bei 88-89°C.

Ausbeute: 7,2 g (86% d.Th.)

Analyse: $C_{14}H_{20}N_2O_4$ (280,3)

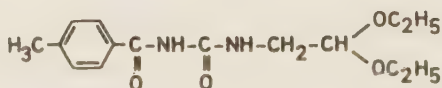
3,433 mg Substanz: 7,557 mg CO_2 und 2,166 mg H_2O .

4,015 mg Substanz: 0,373 ml N_2 bei 27,1°C und 727 Torr.

Ber.: C 59,99 H 7,19 N 10,00

Gef.: C 60,07 H 7,06 N 10,11

N-Toloyl-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoff (100b)



Aus 3,99 g (30 mMol) Aminoacetaldehyd-diäthylacetal und 4,83 g (30 mMol) Toloyl-isocyanat analog (100a).

Farblose Kristalle vom Schmp. 103-104°C.

Ausbeute: 6,9 g (87% d.Th.)

Analyse: $C_{15}H_{22}N_2O_4$ (294,3)

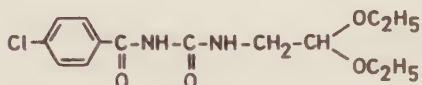
3,235 mg Substanz: 7,253 mg CO_2 und 2,183 mg H_2O .

4,323 mg Substanz: 0,388 ml N_2 bei 26,2°C und 732 Torr.

Ber.: C 61,22 H 7,53 N 9,52

Gef.: C 61,18 H 7,55 N 9,86

N-(p-Chlorbenzoyl)-N'-(C-diäthoxy)-äthylen-harnstoff (100c)



Aus 6,6 g (50 mMol) Aminoacetaldehyd-diäthylacetal und
9,0 g (50 mMol) p-Chlorbenzoyl-isocyanat analog (100a).

Farblose Kristalle vom Schmp. 102-103°C.

Ausbeute: 13,2 g (84% d.Th.)

Analyse: C₁₄H₁₉ClN₂O₄ (314,8)

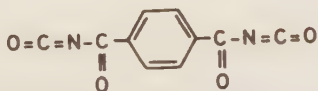
5,443 mg Substanz: 10,653 mg CO₂ und 2,922 mg H₂O.

4,172 mg Substanz: 0,332 ml N₂ bei 25,8°C und 723 Torr.

Ber.: C 53,41 H 6,09 N 8,90

Gef.: C 53,41 H 6,01 N 8,65

Terephthaloyl-diisocyanat (102)

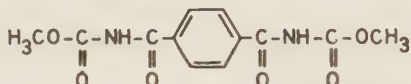


32,8 g (200 mMol) Terephthalsäurediamid werden in einem
mit Rückflußkühler und CaCl₂-Rohr versehenen Dreihals-
kolben in 200 ml wasserfreiem Tetrachlorkohlenstoff sus-
pendiert und unter Feuchtigkeitsausschluß mit 152,4 g

(1200 mMol) Oxalylchlorid versetzt. Anschließend wird etwa 10 Tage unter Rückfluß erhitzt, bis das Amid vollständig verschwunden ist und nur noch Spuren entweichenden Chlorwasserstoffs nachweisbar sind. Nach Entfernen des Lösungsmittels bleibt eine farblose kristalline Masse zurück.

Schmp. 100-102°C; Ausbeute 43,2 g (98% d.Th.)

Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-methylester) (103a)



Zu einer Lösung von 2,7 g (12 mMol) Terephthaloyl-diisocyanat in 60 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Rühren und leichtem Kühlen 0,8 g (25 mMol) wasserfreies Methanol zugetropft. Nach einstündigem Weiterführen bei Raumtemperatur werden die gebildeten farblosen Kristalle abgesaugt. Schmp. 247-248°C (aus 2-Methoxy-äthanol).

Ausbeute: 3,4 g (96% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{12}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}_6$ (280,2)

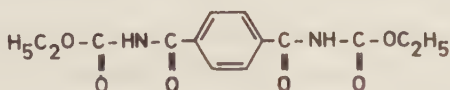
4,580 mg Substanz: 8,587 mg CO_2 und 1,848 mg H_2O .

3,008 mg Substanz: 0,266 ml N_2 bei 31,2°C und 738,0 Torr.

Ber.: C 51,43 H 4,32 N 10,00

Gef.: C 51,16 H 4,52 N 9,63

Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-äthylester) (103b)



Aus 2,8 g (13 mmol) Terephthaloyl-diisocyanat und 1,2 g (27 mmol) Äthanol analog (103a).

Schmp. 227-228°C (Zers.) (aus Methoxy-äthanol)

Ausbeute: 3,7 g (93% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{14}\text{H}_{16}\text{N}_2\text{O}_6$ (308,3)

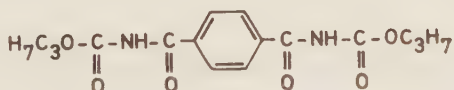
3,267 mg Substanz: 6,491 mg CO_2 und 1,579 mg H_2O .

3,650 mg Substanz: 0,302 ml N_2 bei 27,8°C und 720 Torr.

Ber.: C 54,54 H 5,23 N 9,09

Gef.: C 54,22 H 5,41 N 8,90

Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-n-propylester) (103c)



Aus 3,24 g (15 mmol) Terephthaloyl-diisocyanat und 1,9 g (31 mmol) n-Propylalkohol analog (103a).

Schmp. 208-209°C (Zers.) (aus Tetrahydrofuran).

Ausbeute: 4,8 g (95% d.Th.)

Analyse: $\text{C}_{16}\text{H}_{20}\text{N}_2\text{O}_6$ (336,3)

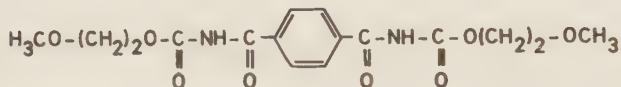
4,983 mg Substanz: 10,446 mg CO_2 und 2,690 mg H_2O

2,837 mg Substanz: 0,216 ml N_2 bei 30,6°C und 734,5 Torr.

Ber.: C 57,14 H 5,99 N 8,33

Gef.: C 57,21 H 6,04 N 8,27

Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-2-methoxy-äthylester) (103d)



Aus 2,59 g (12 mmol) Terephthaloyl-diisocyanat und 1,9 g (25 mmol) 2-Methoxy-äthanol analog (103a).

Schmp. 159-160°C (aus Tetrahydrofuran)

Ausbeute: 4,0 g (92% d.Th.)

Analyse: C₁₆H₂₀N₂O₈ (368,3)

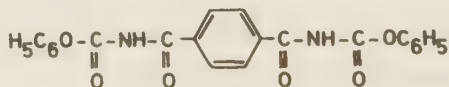
4,082 mg Substanz: 7,778 mg CO₂ und 1,989 mg H₂O.

2,626 mg Substanz: 0,181 ml N₂ bei 27,3°C und 732,0 Torr.

Ber.: C 52,18 H 5,47 N 7,60

Gef.: C 52,00 H 5,45 N 7,55

Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-phenylester) (103e)



Aus 3,24 g (15 mmol) Terephthaloyl-diisocyanat und 2,8 g (31 mmol) Phenol analog (103a).

Schmp. 178-179°C (aus Tetrahydrofuran)

Ausbeute: 5,2 g (87% d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{16}N_2O_6$ (404,4)

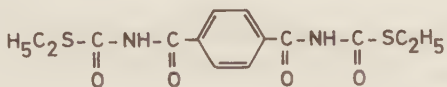
4,637 mg Substanz: 10,923 mg CO_2 und 1,718 mg H_2O .

2,583 mg Substanz: 0,168 ml N_2 bei 31,9°C und 732 Torr.

Ber.: C 65,34 H 3,99 N 6,93

Gef.: C 64,28 H 4,14 N 7,01

Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-thiophenylester) (104)



Aus 2,37 g (11 mmol) Terephthaloyl-diisocyanat und
2,53 g (23 mmol) Thiophenol analog (103).

Schmp. 227-228°C.

Ausbeute: 4,3 g (89% d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{16}N_2O_4S_2$ (436,5)

3,490 mg Substanz: 7,712 mg CO_2 und 1,186 mg H_2O

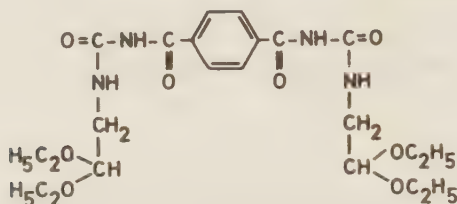
4,045 mg Substanz: 0,248 ml N_2 bei 25,8°C und 728,0 Torr.

15,30 mg Substanz: 6,95 ml 0,02n- $Ba(ClO_4)_2$

Ber.: C 60,53 H 3,71 N 6,43 S 14,70

Gef.: C 60,30 H 3,80 N 6,71 S 14,56

Terephthalsäure-bis-(2,2-diäthoxy-äthylureid) (105)



Aus 1,73 g (8 mMol) Terephthaloyl-diisocyanat und 2,3 g (17 mMol) Aminoacetaldehyd-diäthylacetal analog (103).

Schmp. 222-223°C (aus 2-Methoxy-äthanol).

Ausbeute: 3,2 g (85% d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{34}N_4O_8$ (482,5)

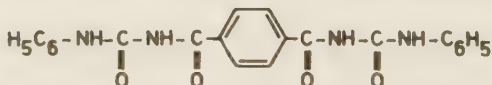
4,773 mg Substanz: 9,467 mg CO_2 und 2,934 mg H_2O .

2,963 mg Substanz: 0,320 ml N_2 bei 27,4°C und 732 Torr.

Ber.: C 54,76 H 7,11 N 11,61

Gef.: C 54,13 H 6,88 N 11,82

Terephthaloyl-bis-(carbamidsäure-phenylhydrazid) (106)



Aus 1,3 g (6 mMol) Terephthaloyl-diisocyanat und 1,4 g (13 mMol) Phenylhydrazin analog (103).

Schmp. >360°C (aus Benzonitril).

Ausbeute: 2,0 g (87% d.Th.)

Analyse: $C_{22}H_{20}N_6O_4$ (432,4)

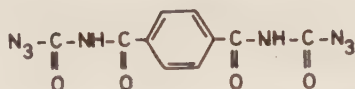
4,713 mg Substanz: 10,62 mg CO_2 und 1,80 mg H_2O .

4,385 mg Substanz: 0,755 ml N_2 bei $28^\circ C$ und 753 Torr.

Ber.: C 61,10 H 4,67 N 19,44

Gef.: C 61,49 H 4,27 N 19,34

Terephthaloyl-bis-(carbamidsäuresäure) (107)



Zu einer Lösung von 3,64 g (16,8 mmol) Terephthaloyl-diisocyanat in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden 17,1 ml (33,6 mmol) einer 8,5-proz. über Natriumsulfat getrockneten, benzolischen Stickstoffwasserstoffsäure-Lösung unter Rühren zugegeben. Nach längerem Stehenlassen wird der gebildete Niederschlag abgesaugt und mit Tetrahydrofuran nachgewaschen. Schmp. $254-255^\circ C$.

Ausbeute: 4,0 g (80% d.Th.)

Analyse: $C_{10}H_6N_8O_4$ (302,2)

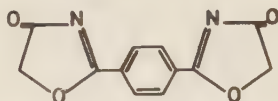
5,044 mg Substanz: 7,493 mg CO_2 und 1,037 mg H_2O .

2,207 mg Substanz: 0,706 ml N_2 bei $27,4^\circ C$ und 727 Torr.

Ber.: C 39,74 H 2,00 N 37,08

Gef.: C 40,54 H 2,30 N 37,77

1,4-Bis-[4-oxo- Δ^2 -oxazolinyl-(2)]-benzol (108)



2,4 g (11,1 mmol) Terephthaloyldiisocyanat in 50 ml wasserfreiem Tetrahydrofuran werden unter Rühren und Eiskühlung mit der äquivalenten Menge einer eisgekühlten 0,25 m ätherischen Diazomethan-Lösung tropfenweise versetzt. Unter Stickstoffentwicklung scheidet sich augenblicklich ein farbloser Niederschlag ab, während die gelbe Farbe der Diazomethan-Lösung verschwindet. Nach Überschreiten des Äquivalenzpunktes bewirkt ein geringer Überschuss an Diazomethan-Lösung eine leichte Gelbfärbung. Anschließend wird eine Stunde weitergerührt und dann abgesaugt. Schmp. 252-253°C.

Ausbeute: 2,0 g (61% d.Th.)

Analyse: $C_{12}H_8N_2O_4$ (244,2)

3,750 mg Substanz: 8,000 mg CO_2 und 1,235 mg H_2O .

1,635 mg Substanz: 0,176 ml N_2 bei 27,1°C und 729,5 Torr.

Ber.: C 59,02 H 3,30 N 11,47

Gef.: C 58,22 H 3,69 N 11,75

Die vorliegende Arbeit entstand an dem von
Herrn Professor Dr.Dr.h.c. Horst Böhme geleiteten
Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittel-
chemie der Philipps-Universität Marburg/Lahn auf An-
regung und unter Anleitung von

Herrn Professor Dr. Richard Neidlein.

An dieser Stelle möchte ich Herrn Professor Böhme
und Herrn Professor Neidlein für die großzügige
Unterstützung und stets wohlwollende Förderung, die
sie mir beide zukommen ließen, sehr herzlich danken.

Lebenslauf

Am 17. Februar 1939 wurde ich, Reiner Bottler, als Sohn des Dip. Ing. Karl Bottler und seiner Ehefrau Lene, geb. Graff, in Darmstadt geboren. Vom Herbst 1945 bis Frühjahr 1950 besuchte ich eine Darmstädter Volksschule. Im dritten Schuljahr, April 1948, verlor ich durch eine Meningitis vollständig das Gehör. Nach meiner Genesung besuchte ich die gleiche Volksschulklasse weiter, wechselte Ostern 1950 auf eine Darmstädter Mittelschule über, trat 1952 in die Quarta der privaten Aufbauschule "Marienhöhe", Darmstadt, ein und besuchte ab 1954 die Lichtenbergschule, Gymnasium für Jungen, Darmstadt, die ich im Februar 1959 mit dem Reifezeugnis verließ.

Nach viermonatiger Volontärzeit in der Merck'schen Engel-Apotheke (Inhaber Dr. H. Budde), Darmstadt, wurde ich dort im Oktober 1959 als Praktikant eingestellt und legte im September 1961 in Darmstadt die pharmazeutische Vorprüfung ab. Im WS 1961/62 begann ich mit dem Pharmaziestudium an der Philipps-Universität Marburg, wo ich im Oktober 1964 die pharmazeutische Staatsprüfung ablegte.

Nach Absolvierung eines Praktikums für Fortgeschrittene im WS 1964/65 arbeitete ich seit März 1965 an meiner Dissertation unter der Leitung von Herrn Professor Dr. R. Neidlein am Institut für Pharmazeutische Chemie und Lebensmittelchemie der Philipps-Universität Marburg. Im September 1966 erhielt ich die Bestallung als Apotheker.

Meine akademischen Lehrer waren die Herren Professoren: Böhme, Dimroth, Drawert, Eiden, Kating, List, Mahr, Schmid, Schmitz, Severin, Siegert, Stachel, v. Stosch, Walcher.

